

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Degradação de Corantes Azo por Plasma Frio de Descarga Corona

BRUNO MENA CADORIN

Florianópolis
2012

BRUNO MENA CADORIN

Degradação de Corantes Azo por Plasma Frio de Descarga Corona

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

C125d Cadorin, Bruno Mena
Degradação de corantes azo por plasma frio de descarga
corona [dissertação] / Bruno Mena Cadorin ; orientador,
Nito Angelo Debacher. - Florianópolis, SC, 2012.
106 p.: il, grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Plasma (Gases ionizados). 3. Descargas
elétricas. 4. Corantes. I. Debacher, Nito Angelo. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Bruno Mena Cadorin

Degradação de Corantes Azo por Plasma Frio de Descarga Corona

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis-SC, 24 de fevereiro de 2012.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Valdir Soldi
(UFSC)

Prof. Dr. Luíz Fernando Dias
Probst (UFSC)

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes
Pires (UFSC)

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
(Orientador)

“Agradeço ao meu Deus e Pai por todas
as coisas boas que vivi, por que sei que o
bem apenas dele é que veio. O que vivi de
ruim em minha vida, foi por ignorância,
estupidez e escolha minha. Mas minha
felicidade eu só devo ao Pai!
(Augusto Branco)

A Deus, obrigada Senhor pelos dons e pela saúde para poder realizar
este trabalho. Obrigada por ouvir sempre minhas lamentações e por
entender as tantas vezes que, por cansaço, dormi sem agradecer!

“A jornada pareceu árdua e difícil... O desânimo tentou se apossar por vezes... Entretanto, ao lembrar-se de suas faces preocupadas e tanto envelhecidas no decorrer destes anos, de seu trabalho, de suas orações, de seu apoio incondicional para nos dar o melhor, impulsionou-me deveras para a luta. Obrigado, muito obrigado pelo silêncio, quando eu reclamava e, obrigado também pelas suas palavras de estímulo quando eu me calava. Nessa batalha, creiam-me a vitória também é de vocês... Continuaremos até o dia em que possamos, juntos, de mãos dadas, sermos ao mesmo temporais e filhos dos nossos sonhos, de nossas realizações, do que sentimos.”

(Autor Desconhecido)

Pai e mãe, obrigado por tudo!

Minha namorada Vanessa do Nascimento, sempre presente
compreensiva e motivadora, obrigado por estar comigo, me aturar e
ajudar-me a realizar esta dissertação.

Amo você!

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial meus pais Eliseo e Ema, pelo apoio e confiança dedicados durante todo o período.

Ao professor orientador Nito Debacher, pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa e por sua atenção e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do laboratório 214, em especial ao Luís Otávio, ao Felipe, ao Eduardo e a Vanessa.

Ao Professor Gustavo Amadeu Micke e sua aluna Melina Heller pela realização das análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

Ao professor Hugo Moreira Soares e sua aluna Estela Claudia Ferretti pela realização das análises de cromatografia de troca iônica.

À central de análises do Departamento de Química na pessoa do Gilson pela realização das análises de espectrometria de massas.

Ao grupo INCT Catálise.

À CAPES pela concessão de bolsa.

À Universidade Federal de Santa Catarina.

RESUMO

O presente trabalho enfoca o processo de degradação de três corantes azo em meio aquoso por plasma frio de descarga corona. A influência de parâmetros operacionais do sistema de trabalho, perfil cinético da degradação, efeito pós descarga, identificação de subprodutos de degradação e resultados da mineralização dos compostos foram estudadas. Neste estudo, foram escolhidos como modelo, três corantes monoazólicos com estrutura química semelhante: alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila.

Parâmetros operacionais como *gap* de descarga, potência aplicada, pH e temperatura do meio foram estudados na degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila a fim de compreender a influência de cada parâmetro nas reações de degradação. Com base nesse estudo constatou-se, que a reação de degradação para ambos os corantes é favorecida quando a potência elétrica aplicada e a temperatura são aumentadas, mantendo constante o *gap* de descarga em 10 mm e em pH do meio ácido (2). Juntamente com o estudo da influência dos parâmetros operacionais foi realizado o estudo cinético das reações de degradação para os mesmos corantes. Para ambos, foi constatado que o perfil cinético da reação de degradação se ajusta ao modelo de ordem zero em relação aos corantes.

Espécies químicas produzidas durante a reação de degradação como NO_2^- , NO_3^- e H_2O_2 foram identificadas no meio reacional. Através da cromatografia iônica, NO_2^- e NO_3^- foram quantificados em meio aquoso quando o plasma frio foi gerado em atmosfera de nitrogênio. Com base nisso, estima-se que o NO_3^- é possivelmente proveniente da oxidação do NO_2^- por H_2O_2 . Estas espécies foram quantificadas e suas concentrações em fase aquosa são fortemente dependentes do tipo de gás de trabalho utilizado.

Foi evidenciado que o chamado efeito pós descarga temporal, caracterizado pela degradação do corante em fase aquosa após aplicação do plasma, ocorre de acordo com um perfil cinético de pseudo primeira ordem; diferentemente da degradação direta pelo plasma.

As espécies produzidas na degradação direta pelo plasma foram identificadas por espectrometria com ionização por eletronspray. Um possível esquema da reação de degradação foi proposto em função dos diferentes gases de trabalho utilizados na formação do plasma. Fica evidente a formação de espécies com peso molecular menor com o tempo de exposição ao plasma. A análise de carbono orgânico total indicou que quando o plasma é formado em atmosfera de argônio o percentual de remoção é maior.

Em suma, o perfil cinético da reação de degradação para os corantes azo alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila foi o mesmo e o processo caracterizado como ordem zero.

Palavras chave: plasma frio, descarga elétrica, alaranjado de metila, vermelho de metila, amarelo de metila, degradação.

ABSTRACT

The present study describes the degradation process of three azo dyes in aqueous medium by corona discharge non thermal plasma. The influence of operating parameters on the working system, the degradation kinetic profile, the post-discharge effect, the identification of degradation byproducts, and the compounds mineralization results were studied. In this study, three monoazo dyes with similar chemical structure were chosen as a model: methyl orange, methyl red and methyl yellow.

Operational parameters such as discharge gap, applied power, pH and temperature of the medium were studied on the degradation of the dyes methyl orange and methyl red in order to understand the influence of each parameter on the degradation reactions. Based on this study, it was found that the degradation reaction for both dyes is favored when the applied electric power and the temperature are increased, keeping a constant discharge gap of 10 mm and maintaining the acidic pH (2). Along with the study of the influence of operating parameters, a kinetic study of degradation reactions was performed for the same dyes. For both, it was found that the kinetic profile of the degradation reaction fits the model of zero order on the dye.

Chemical species produced during the degradation reaction such as NO_2^- , NO_3^- and H_2O_2 were identified in the reaction medium. Through ion chromatography, NO_2^- and NO_3^- were measured in aqueous media when the non thermal plasma was generated in a nitrogen atmosphere. Based on that, it is estimated that the NO_3^- is possibly coming from the oxidation of NO_2^- by H_2O_2 . These species were quantified and their concentration in the aqueous phase are strongly dependent on the type of working gas used.

It was evidenced that the called post-discharge temporal effect, characterized by the dye degradation in the aqueous phase after application of the plasma, takes place according to a pseudo first order kinetic profile, differently from direct degradation by plasma.

The species produced by the plasma direct degradation were identified by ionization electrospray spectrometry. A possible scheme of the degradation reaction was proposed according to the different working gases used to form the plasma. The formation of species with less molecular weight with the time of exposure to plasma became evident. The total organic carbon analysis indicated that when the plasma is formed in the argon atmosphere, the removal percentage is higher.

In sum, the kinetic profile of the degradation reaction to the azo dyes methyl orange, methyl red and yellow methyl was the same and the process characterized as zero order.

Keywords: non thermal plasma, electric discharge, methyl orange, methyl red, methyl yellow, degradation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular dos corantes alaranjado de metila (a), vermelho de metila (b), e amarelo de metila (c).....	3
Figura 2. Arranjo experimental do sistema de plasma frio.....	4
Figura 3. Diferentes formas de geração de plasma.....	7
Figura 4. Descarga elétrica do tipo corona utilizada neste trabalho. Condições experimentais: $P = 95,4 \text{ W}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$. Para esta ilustração a descarga elétrica foi gerada sobre glicerol.....	9
Figura 5: Espectros de absorção UV-Visível da forma protonada dos corantes azo (pH 2) (a), e espectros de absorção UV-Visível da forma não protonada dos corantes azo (pH 10) (b).....	17
Figura 6. Ilustração do reator utilizado nesta dissertação.....	23
Figura 7. Espectros de absorção UV-Vis dos corantes alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila em suas formas protonadas (a) e para o subproduto de degradação N,N dimetil-4-nitroanilina (b).....	24
Figura 8. Curvas de calibração em pH 2 para os corantes alaranjado de metila (a), vermelho de metila (b) e amarelo de metila (c).....	25
Figura 9. Curvas de calibração em pH 10 para os corantes alaranjado de metila (a), vermelho de metila (b).....	25
Figura 10. Subproduto N,N dimetil-4-nitroanilina(b) formado a partir dos corantes azo; neste caso, como exemplo, o alaranjado de metila (a).....	33
Figura 11. Espectro de absorção na região UV-Vis. Acompanhamento da atenuação da banda em 505 nm e formação da banda em 420 nm com posterior atenuação.....	34
Figura 12. Monitoramento dos picos referentes às razões massa carga do alaranjado de metila (m/z 306) e da NDMA (m/z 167). “a” e “b” solução sem exposição ao plasma, “c” e “d” solução com 15 minutos de	

exposição ao plasma, e “e” e “f” solução com 30 minutos de exposição ao plasma. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$35

Figura 13. Perfis de pH da água quando o plasma é formado em atmosferas de nitrogênio, oxigênio e argônio. Condições: Água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,5$ e $k_0 = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$37

Figura 14. Perfis de condutividade da água quando o plasma é formado em atmosferas de nitrogênio, oxigênio e argônio. Condições: Água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,5$ e $k_0 = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ e $P = 95,4\text{W}$38

Figura 15. Produção de nitrito e nitrato em função do tempo. Em “a” minutos iniciais da ação do plasma, e em “b”, a reação total de 60 minutos. Condições: Água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,5$ e $k_0 = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$40

Figura 16. Produção de H_2O_2 em função dos diferentes gases de trabalho: nitrogênio, oxigênio e argônio. Condições: Água deionizada ($\text{pH}_0 = 5,5$ e $k_0 = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$41

Figura 17. Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$43

Figura 18. Influência dos diferentes valores de *gap* de descarga sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$44

Figura 19. Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$, $k = 15\text{mS cm}^{-1}$ e $P = 95,4 \text{ W}$45

Figura 20. Influência dos diferentes valores de potência aplicada ao reator sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e

vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ 46

Figura 21. Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$, $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ e $T = 47^{\circ}\text{C}$47

Figura 22. Influência da temperatura da solução sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ 48

Figura 23. Gráficos de Arrhenius no intervalo de temperatura de 20 à 47°C para as reações de degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ 49

Figura 24. Perfil das soluções tampão sob ação da descarga. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ 50

Figura 25. Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b) em $\text{pH} 2$ (símbolo preto) e $\text{pH} 12$ (símbolo vermelho). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ 50

Figura 26. Influência dos diferentes valores do pH das soluções sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ 51

Figura 27. Perfil cinético da reação de degradação do corante amarelo de metila. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ 52

Figura 28. Espectro UV-Vis evidenciando o decaimento da absorbância do corante azo alaranjado de metila (505nm) e formação do subproduto NDMA (420nm).....54

Figura 29. Perfil cinético da formação do subproduto NDMA. [Al. Met.] = $3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$54

Figura 30. Perfil cinético da degradação do subproduto NDMA. Condições: [Al. Met.] = $3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$55

Figura 31. Perfil cinético da reação de degradação do corante alaranjado de metila sob efeito de RPDT. Condições experimentais: água deionizada ($\text{pH}_0 = 5,5$ e $k = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$ e $T = 28^\circ\text{C}$. Volume de alaranjado de metila 1 g L^{-1} adicionado foi de 1 mL56

Figura 32. Porcentagem de remoção de carbono orgânico total em função de diferentes gases: nitrogênio, oxigênio e argônio para a degradação do alaranjado de metila. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$64

Figura 33. Análise de carbono inorgânico em solução em função dos gases nitrogênio, oxigênio e argônio para a degradação do alaranjado de metila. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$65

Figura 34. Análise de nitrogênio total em solução em função dos gases nitrogênio, oxigênio e argônio para a degradação do alaranjado de metila. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características de plasmas em equilíbrio termodinâmico e fora do equilíbrio.....	8
Tabela 2. Potencial de oxidação padrão de espécies oxidantes comuns.....	10
Tabela 3. Típicas reações elementares ocorrendo na região da descarga, fase plasma.....	15
Tabela 4. Valores de entalpias de dissociação e ionização para O ₂ , O, N ₂ , N e Ar.....	16
Tabela 5. Pontos de viragem dos três corantes azo em estudo.....	17
Tabela 6. Composição dos tampões selecionados.....	31
Tabela 7. Valores teóricos das condutividades calculadas com base no valor da condutividade molar teórica, e da concentração dos íons H ⁺ ...	39
Tabela 8. Comparativo entre os valores das constantes cinéticas dos três corantes de trabalho sob as mesmas condições de degradação.	53
Tabela 9. Tempos de meia vida das reações de degradação sob o modo pós descarga em função dos diferentes tempos de exposição à descarga.....	57
Tabela 10. Energias de dissociação médias de ligações químicas.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS

POA	Processo de oxidação avançado
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
AC	Corrente alternada
GAP	Distância entre o eletrodo superior e a superfície da solução
[]	Concentração
DBD	Descarga de barreira dielétrica
COS	Corantes orgânicos sintéticos
COT	Carbono orgânico total
CI	Carbono inorgânico
NT	Nitrogênio total
pH	Potencial hidrogeniônico
P	Potência elétrica
F	Fluxo de gás
T	Temperatura
T_e	Temperatura do elétron
T_p	Temperatura do plasma
PPM	Parte por milhão
ESI-MS	Espectrometria de Massas com Ionização por Eletronspray
Al. Met.	Alaranjado de metila
Ve. Met.	Vermelho de metila
Am. Met.	Amarelo de metila
NDMA	N,N dimetil-4-nitroanilina
RPDT	Reação de pós descarga temporal
m/z	Razão massa carga
EDL	Energia de dissociação das ligações
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Plasma.....	6
2.2	Plasma Frio.....	8
2.3	Descarga Corona.....	9
2.4	Processos de Oxidação Avançado (POA).....	11
2.5	Espécies Oxidantes.....	12
2.6	Reações Químicas em Plasma Frio.....	14
2.7	Corantes.....	16
3	OBJETIVOS.....	19
3.1	Objetivo Geral.....	19
3.2	Objetivos Específicos.....	19
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.1	Materiais e Equipamentos.....	21
4.1.1	Reagentes.....	21
4.1.2	Equipamentos.....	22
4.2	Metodologias.....	22
4.2.1	Reator de Plasma Frio.....	22

4.2.2	Espectrofotometria UV-Vis.....	23
4.2.3	Curvas de Calibração.....	24
4.2.4	Perfis de pH e Condutividade.....	26
4.2.5	Determinação de Peróxido de Hidrogênio.....	26
4.2.6	Determinação de Nitrito e Nitrato.....	27
4.2.7	Otimização do Sistema e Cinética de Degradação.....	27
4.2.7.1..	Degradação com Variação da Potência Aplicada.....	28
4.2.7.2	Degradação com Variação da Temperatura da Solução dos Corantes.....	28
4.2.7.3	Degradação com Variação do pH da Solução do Corante.....	28
4.2.7.4	Degradação com Variação de <i>Gap</i> de Descarga.....	29
4.2.8	Efeito Pós Descarga.....	29
4.2.9	Análises de Carbono Orgânico Total, Carbono Inorgânico Total e Nitrogênio Total.....	29
4.2.10	Espectrometria de Massas com Ionização por Eletronspray.....	30
4.2.11	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	30
4.2.12	Soluções Tampão.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1	Degradação.....	33
5.2	Perfil de pH sob Ação da Descarga.....	36

5.3	Perfil da Condutividade sob Ação da Descarga.....	38
5.4	Produção de NO_2^- e NO_3^-.....	39
5.5	Produção de H_2O_2.....	40
5.6	Otimização do Sistema e Cinéticas de Degradação.....	42
5.6.1	Degradação com Variação do Gap de Descarga.....	43
5.6.2	Degradação com Variação da Potência Elétrica Aplicada ao Reator.....	45
5.6.3	Degradação com Variação da Temperatura da Solução.....	47
5.6.4	Degradação com Variação do pH da Solução.....	49
5.8	Amarelo de Metila.....	52
5.9	N,N- Dimetil-4-nitroanilina.....	53
5.10	Efeito Pós Descarga.....	55
5.11	Subprodutos da Reação de Degradação do Alaranjado de Metila.....	58
5.12	Remoção de Carbono Orgânico Total, Produção de Carbono Inorgânico Total e Produção de Nitrogênio Total na Reação de Degradação.....	64
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
8	ANEXOS.....	83
8.1	Espectros de Massa com Ionização por Eletronspray – Modo Negativo.....	84

8.2	Cromatogramas da Determinação de NO_2^- e NO_3^-89
------------	---

1. INTRODUÇÃO

Sustentabilidade é o termo chave para que ocorra a harmonia entre o desenvolvimento econômico, social e a vida humana no planeta. Grande atenção é devotada à água, em virtude da sua escassez na forma potável e à poluição dos recursos hídricos, sendo que a preocupação relacionada a esta última, vem impulsionando o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficazes, em relação às convencionais, no tratamento de efluentes.

Atualmente diversas técnicas são conhecidas para tratar efluentes contendo corantes orgânicos. Processos convencionais de tratamento como os biológicos e os físicos são utilizados para tratar efluentes contendo corantes das indústrias têxteis, entretanto, segundo Hammed *et al* (2009), estes processos possuem deficiências.^[1]

Devido à estabilidade dos anéis aromáticos presentes na estrutura molecular dos corantes, o tratamento biológico convencional não é efetivo para sua degradação.^[2-4] Técnicas de adsorção física podem ser, e geralmente são eficientes na remoção dos corantes^[2], porém, o método apenas transfere os poluentes da fase líquida para a fase sólida, requerendo tratamento secundário do resíduo sólido quando ainda a regeneração do material adsorvente.^[5]

Neste contexto, processos de oxidação avançados (POA) têm surgido como ferramenta promissora no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos. Estes processos são caracterizados pela produção *in situ* de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécie esta de alto potencial oxidativo (2,8V) capaz de conduzir à mineralização de compostos orgânicos.^[5-7] Tal processo é característico de técnicas como a degradação por irradiação ultravioleta (UV), radiação por feixe de elétron, entre outras.^[8]

Recentemente, as descargas elétricas de alta tensão, geradoras de plasma frio, têm surgido como um novo método promissor para a degradação de corantes em meio aquoso.^[2] Trata-se de um processo de oxidação avançado diferenciado em que processos físicos e químicos ocorrem simultaneamente causando sinergismo e aumentando a eficiência.^[9] As descargas elétricas de alta tensão, a partir de ar e água, podem gerar espécies quimicamente reativas, tais como, elétrons de alta energia, radicais livres, íons, átomos e moléculas excitadas, acompanhados de ondas de pressão, emissão de radiação ultravioleta (UV), e forte campo elétrico.^[8-10]

Por possibilitar a geração de espécies químicas altamente reativas [8], o plasma frio de descarga elétrica de alta tensão não necessita da introdução de aditivos químicos para o tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos. Sendo assim, esta tecnologia vem sendo apontada como uma tecnologia “verde” e menos agressiva ao meio ambiente em relação às tecnologias convencionais e muito eficiente na degradação de corantes em meio aquoso. [11-13] Em função disso, esta tecnologia é estudada no presente trabalho com o intuito de contribuir com o desenvolvimento de uma ferramenta no tratamento de água poluídas.

Desta forma, este trabalho apresenta o estudo da degradação de três corantes azo: alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila, figura 1. Por sua vez, estes corantes são tóxicos à saúde humana, e podem apresentar riscos nocivos ao meio ambiente se forem descartados sem tratamento adequado. Estes corantes foram escolhidos como moléculas modelo para o estudo em virtude de possuírem estruturas químicas semelhantes, diferindo apenas no caráter do grupo funcional e a ausência do mesmo na posição *para* (4) à ligação azo.

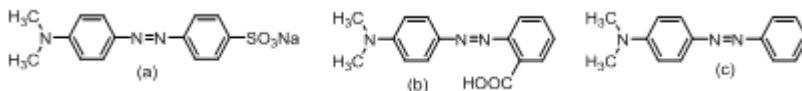


Figura 1: Estrutura molecular dos corantes alaranjado de metila (a), vermelho de metila (b), e amarelo de metila (c).

Experimentalmente, a degradação dos corantes foi realizada com enfoque cinético, na determinação dos subprodutos de degradação, e das espécies envolvidas nas reações de degradação (espécies oxidantes). Para isto, os experimentos foram realizados através do sistema apresentado na figura 2. As técnicas de análise foram a espectrofotometria na região do UV-Visível, cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia de troca iônica e análise espectrométrica de massas com ionização por eletronspray.

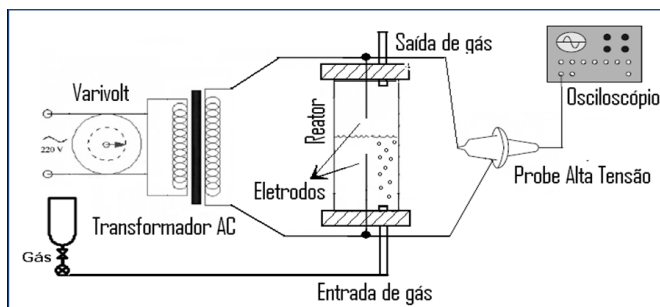


Figura 2: Arranjo experimental do sistema de plasma frio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma

O estado de gás ionizado foi identificado pela primeira vez, em 1879, pelo físico inglês Wiliam Crookes. Todavia, apenas em 1928 o termo plasma para um gás ionizado passou a ser empregado pelo cientista americano Irving Langmuir.^[14]

Considerado o quarto estado da matéria, o plasma trata-se de um gás parcialmente ionizado e que constitui mais de 99% do universo; ocorrendo principalmente no espaço interestelar difuso.^[14] Consiste de elétrons (chamados partículas leves), íons e espécies neutras que podem estar no estado fundamental ou excitado (chamados de partículas pesadas). Do ponto de vista macroscópico, o plasma é eletricamente neutro; entretanto, contém portadores de carga e é eletricamente condutivo.^[15]

Plasmas são meios quimicamente ativos. Dependendo de sua potência de trabalho e da forma como são gerados, são definidos como de alta temperatura acima de 50 mil graus e de baixa temperatura abaixo de 50 mil graus. Os plasmas de baixa temperatura são classificados como frios até mil graus e térmicos acima de mil graus até 50 mil.^[15] Esta ampla faixa de temperatura permite várias aplicações para as tecnologias de plasma, como por exemplo: revestimentos e modificações de superfícies, destruição de resíduos, tratamentos de gases e líquidos, entre inúmeras outras.^[14-15]

Um plasma pode ser gerado fornecendo energia a um gás a fim de modificar a estrutura eletrônica das espécies dos átomos e/ou moléculas produzindo espécies excitadas, elétrons e íons.^[15] Existem várias formas de fornecer a energia necessária para a produção de plasma a partir de um gás (figura 3). Uma destas é a energia térmica, através de chamas, ou a compressão adiabática do gás, por exemplo, que é também capaz de aquecê-lo acima de seu ponto de geração de plasma.^[16] Aplicações de campos elétricos e também de feixes de elétrons constituem outras possíveis formas de se gerar plasmas.^[16]

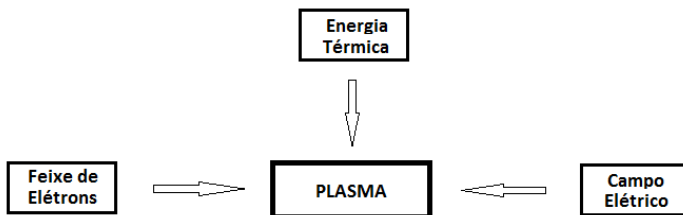


Figura 3: Diferentes formas de geração de plasma.

Dependendo da fonte de energia e da quantidade de energia transferida para o sistema na geração do plasma, as propriedades do mesmo mudam em termos de densidade eletrônica e temperatura.^[17] Estes dois parâmetros o diferenciam em duas categorias de acordo com o equilíbrio termodinâmico entre o plasma e os seus elétrons constituintes^[17] (tabela 1). O plasma que ocorre em equilíbrio termodinâmico local, em que a temperatura dos elétrons e das partículas do gás (partículas neutras, íons, etc.) é a mesma, é chamado de plasma térmico. Já o plasma com ausência de equilíbrio termodinâmico local, em que a temperatura dos elétrons é muito superior à temperatura do gás (partículas neutras, íons, etc.), é chamado de plasma frio.

Esta temperatura do gás no plasma pode ser obtida utilizando a energia cinética média do gás ideal monoatômico. Dessa forma, considerando que a temperatura de um gás de elétrons ou íons é 1eV , o que corresponde a $1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$, a temperatura do gás no plasma pode ser calculado a partir da relação apresentada na equação 1, em que E_c corresponde à energia cinética média do gás, “ k ” a constante de Boltzmann e “ T ” a temperatura em questão.

$$E_c = 3/2 \cdot kT \quad (1)$$

Tabela 1: Características de plasmas em equilíbrio termodinâmico e fora do equilíbrio.^[15]

	Equilíbrio termodinâmico	Sem equilíbrio termodinâmico
Nome usual	Plasma térmico	Plasma frio
Propriedades	$T_e = T_p$ Alta densidade eletrônica $10^{21} - 10^{26} \text{ e}^- \text{ m}^{-3}$	$T_e \gg T_p$ Baixa densidade eletrônica $< 10^{19} \text{ e}^- \text{ m}^{-3}$
Exemplos	Tochas de arco de plasma $T_e = T_p \sim 10.000 \text{ K}$	Descarga luminosa $T_e = \sim 10000\text{K} - 100000\text{K}$ $T_p \sim 300\text{K} - 1000\text{K}$

e = elétron, p = plasma

2.2 Plasma Frio

O plasma frio pode ser definido como um gás constituído de elétrons, átomos e moléculas neutras e altamente excitadas, íons, radicais, fótons e partículas neutras, no qual os elétrons têm muito mais energia do que as outras espécies constituintes.^[18] Devido à significativa diferença de temperatura entre os elétrons e as demais espécies constituintes do plasma, é considerado como plasma fora do equilíbrio termodinâmico.^[17, 19-21] A temperatura do gás pode estar na temperatura ambiente enquanto que a dos elétrons pode alcançar temperaturas de $10^4 - 10^5 \text{ K}$ em um reator de descarga em barreira dielétrica (DBD), por exemplo.^[18] A alta temperatura do elétron é que determina as reações químicas não-usuais do plasma frio.^[17]

Uma das formas de gerar plasma frio é através de descargas elétricas de alta tensão^[21-23], figura 4, em que a aplicação de alta tensão através de um condutor metálico em um meio gasoso induz o rompimento de ligação, ionização e/ou excitação das espécies gasosas. Os elétrons gerados através da descarga elétrica são dotados de alta energia, oriunda do elevado campo elétrico aplicado e são capazes de iniciar a avalanche de elétrons formadora do plasma frio.^[14] O tipo de

plasma gerado pode ter características bem diferentes, de acordo com o tipo de tensão, corrente e a geometria do reator empregado.^[17]



Figura 4: Descarga elétrica do tipo corona utilizada neste trabalho. Condições experimentais: $P = 95,4 \text{ W}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$. Para esta ilustração a descarga elétrica foi gerada sobre glicerol.

No plasma frio, devido ao campo elétrico aplicado, os elétrons se movem muito rapidamente enquanto que partículas pesadas podem ser consideradas estáticas.^[15] Elétrons, assim, são apontados como os governantes nos processos de colisão e excitação.^[15] Boa parte das reações típicas do plasma frio são atribuídas aos elétrons devido sua alta energia cinética.^[15] Durante o processo de ionização, estes elétrons dotados de alta energia geram novos elétrons produzindo um efeito cascata de multiplicação de elétrons.^[21, 23, 24]

2.3 Descarga Corona

A corona é uma descarga elétrica de alta tensão fracamente luminosa que aparece próxima de superfícies pontiagudas de condutores de eletricidade, onde o campo elétrico é suficientemente grande. Pode ser iniciada através da aplicação de uma alta tensão a este condutor, ocorrendo na região em torno do metal, com a ionização do fluído ao redor, tornando-o condutivo.^[14]

O rompimento dielétrico é o processo de formação de um canal gasoso condutivo, que ocorre quando o valor do campo elétrico ultrapassa o valor limite do gás. Em função da identidade química do gás, dos parâmetros energéticos e de configuração dos eletrodos, diferentes tipos de plasma podem ser formados embora o mecanismo inicial da formação deste canal condutivo é por uma avalanche de

elétrons, ou seja, a multiplicação dos elétrons primários em uma cascata ionizante.^[26]

De acordo com os estudos de Locke et al (2006)^[9], descargas elétricas de alta tensão induzem a ionização e dissociação do meio onde ocorrem, formando espécies químicas altamente energéticas como: radicais, íons e outras moléculas reativas. Em meio aquoso, a partir das moléculas de água e ar atmosférico, espécies como $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{OH}_2$, H_2O_2 e O_3 são formadas^[6], iniciando uma série de reações. A introdução de um gás específico pode aumentar a quantidade de espécies quimicamente ativas de interesse, bem como a formação de outras. A tabela 2 apresenta o potencial de oxidação de oxidantes comuns formados por descargas elétricas.

Tabela 2: Potencial de oxidação padrão de espécies oxidantes comuns.^[14]

Espécie	Potencial de Oxidação (V)
F_2	3,03
$\bullet\text{OH}$	2,80
ONOO^-	2,44
$\bullet\text{O}$	2,42
O_3	2,07
ONO_2H	2,05
H_2O_2	1,78
$\bullet\text{O}_2\text{H}$	1,70
HClO	1,63
Cl_2	1,36
O_2	1,23
NO_2^-	1,05
NO_3^-	0,94

A presença destas espécies altamente reativas confere várias aplicações ao plasma frio, uma delas é a reação de degradação de compostos orgânicos em meio aquoso.^[14] A reação de degradação catalisada pelo plasma oriunda do impacto de elétrons de alta energia ou de fotólise, é considerada como uma degradação direta pelo plasma; já a reação com as espécies primárias ou secundárias formadas no plasma, é denominada como reação de degradação indireta.^[25] Um exemplo de espécie primária é o radical $\bullet\text{O}$ que é produzido primeiramente com a dissociação de molécula de O_2 , já o O_3 pode ser considerada uma espécie secundária por ser oriunda da reação de uma espécie primária; no caso, reagindo com O_2 .^[25]

2.4 Processos de Oxidação Avançados (POA)

Os processos de oxidação avançados constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como promissoras e que, geralmente, envolvem pressão e temperatura ambiente.^[27] Diversos sistemas reacionais são empregados, sendo a característica do processo a produção *in situ* de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$).^[28]

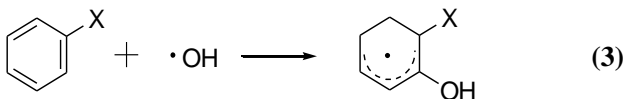
Os POAs são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)^[29], espécie esta extremamente reativa e pouco seletiva. O potencial padrão de redução do radical hidroxila ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) é muito superior ao dos oxidantes convencionais e faz com que este atue na oxidação de uma ampla variedade de substâncias.

Nos POAs tradicionais, os radicais hidroxilas são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou visível e/ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores).^[30] No plasma frio, os radicais hidroxilas podem ser formados a partir da descarga elétrica de alta tensão e moléculas de água da solução alvo, por exemplo.

Os radicais formados podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, equação 2, produzindo radicais orgânicos que rapidamente iniciam novas reações.^[31, 32] Compostos orgânicos que contêm ligações π (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos, equação 3.^[31, 32] Os

dois tipos de reações ocorrem em cadeia conduzindo o substrato orgânico a CO₂, H₂O e sais inorgânicos (mineralização).^[33]

(2)



Os POAs vêm sendo estudados devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, já que estes últimos apresentam uma série de limitações.^[1]

Processos clássicos de tratamento de efluentes contendo corantes tal como a biodegradação, não é eficiente o suficiente devido à presença de núcleos aromáticos nas estruturas moleculares^[4]; sais de alumínio têm sido propostos para tratamento de efluentes coloridos de indústrias têxteis, porém a separação sólido-líquido é extremamente difícil; bentonita tem sido usada para eliminar corantes têxteis, mas o processo é limitado para soluções ácidas^[4] e todos estes geram resíduos secundários que necessitam de pós tratamento.

De acordo com os estudos de Forgacs *et al* (2004)^[34], métodos tradicionais para tratamento de efluentes da indústria têxtil provaram ser inefetivos devido à estabilidade química dos corantes. Foi ainda verificado que 11 dos 18 corantes azo selecionados para a investigação passaram através do processo de lodo ativado e não foram tratados.^[34] Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias visando a descontaminação de águas poluídas pela indústria e pelo uso doméstico, faz-se necessária pelo meio científico e tecnológico.

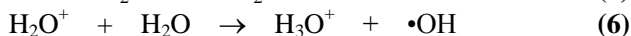
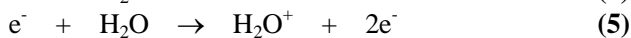
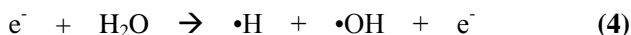
2.5 Espécies Oxidantes

Descargas elétricas de alta tensão, em fase gasosa de ar e sobre a superfície de água, tem demonstrado a formação de processos físicos e a produção de espécies químicas de alto potencial oxidativo.^[9] Espécies como $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, são consideradas espécies primárias, uma vez que são as primeiras espécies químicas formadas após choques de elétrons de alta energia com espécies gasosas ou moléculas de água.^[9] Já, espécies como, O₃, NO₂⁻, H₂O₂, $\cdot\text{OH}_2$, são consideradas espécies

secundárias, uma vez que são formadas a partir das espécies primárias.^[9] Tais espécies químicas e processos físicos associados permitem a degradação de uma ampla série de compostos orgânicos.^[9]

Quando as descargas elétricas em fase gasosa são aplicadas sobre a superfície da água, a principal fonte de radicais hidroxilas é através do impacto de elétrons de alta energia com as moléculas de vapor d'água.^[35] Uma vez que os canais de plasma formados na fase gasosa estão em contato direto com a superfície da água, esta é localmente aquecida e vaporiza pela ação da descarga.^[35]

A colisão das moléculas de água com os elétrons da descarga em fase gasosa pode proceder por dois mecanismos: (a) via dissociação homolítica direta da água para formar radicais H• e OH• (equação 4), ou (b) através da ionização da água para formar H₂O⁺, que por reação rápida com outra molécula de água produz H₃O⁺ e o radical •OH^[36] (equação 5 e 6).



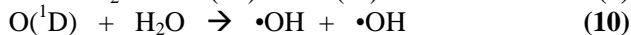
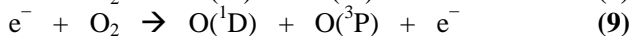
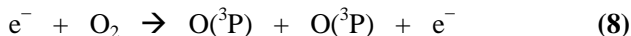
Entretanto, considerando as equações 4, 5 e 6, a reação de dissociação da água parece ser o mais acessível processo de formação de radical •OH, uma vez que a energia de dissociação (6,4 eV)^[37] é consideravelmente menor do que a energia de ionização (12,62 eV).^[38] Ainda, a introdução de um gás específico pode aumentar a quantidade de espécies quimicamente ativas de interesse, além também da formação de outras.

Quando em atmosfera de argônio, considerando a descarga elétrica em gás sobre a água, além da formação de radicais •OH via dissociação homolítica da água, ocorre também a formação via excitação dissociativa da água por moléculas de argônio excitadas, Ar* (equação 7).

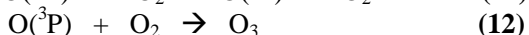
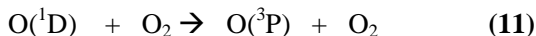


Quando em atmosfera de oxigênio, juntamente à produção de radicais hidroxilas, também ocorre a produção do oxidante ozônio (O₃), que de acordo, com Locke *et al* (2005)^[35], é o processo dominante, uma vez que a concentração de O₂ é muito maior que a de vapor de água. Neste contexto, o mais provável mecanismo de produção de radicais

hidroxilas é dado através das equações 8 – 10, o qual ocorre a partir da abstração de hidrogênio da molécula de água por átomos de oxigênio excitados formados pela dissociação do oxigênio O₂.^[35]



Combinando a espécie O(^1D) da equação 8 com uma molécula de oxigênio, ocorre a produção da espécie oxidativa ozônio, com um mecanismo proposto pelas equações 11 – 12.^[35]



Quando em atmosfera de nitrogênio, além da já conhecida reação de dissociação da água, ocorre também a formação de outra espécie de alto potencial oxidativo como o ânion peroxinitrito de potencial de oxidação 2,44V, e o ácido peroxinitroso de potencial de oxidação 2,05V. De acordo com Moussa *et al* (2007)^[39], ácido peroxinitroso e peroxinitrito podem ser formados pela combinação de monóxido de nitrogênio e radical hidroperoxila (•HO₂) ou com o ânion radical hidroperoxila, equações 13 e 14, respectivamente.



2.6 Reações Químicas em Plasma Frio

Os vários tipos de reações elementares envolvidas na região de formação do plasma estão listados na tabela 3. De acordo com Brisset *et al* (2008)^[40], estas são as reações chave para a formação das espécies secundárias.

Tabela 3: Reações elementares típicas que ocorrem na região da descarga, fase plasma.^[40]

Tipo de reação		Reação
Excitação	Partículas pesadas	$A + B \rightarrow A^* + B$
	Fóton	$A + h\nu \rightarrow A^*$
	Elétron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	Transferência de energia	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
Dcaimento	Liberação de fóton	$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionização por:	Impacto com partículas pesadas	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	Incorporação de elétron	$A + e^- \rightarrow A^-$
	Impacto de fóton	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	Impacto de elétron	$A + e^- \rightarrow A + 2e^-$
Recombinação	Átomos	$A + A + B \rightarrow B + A_2$
	e ⁻ /íon	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
	Íon/íon	$A^- + A^+ \rightarrow A_2$
	Radicais	$\bullet A + \bullet A \rightarrow A_2$
	Íon/molécula	$A^+ + B \rightarrow AB^+$
Oxidação/ Redução		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociação	Impacto com partículas pesadas	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
	Incorporação de elétron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A e^-$
	Impacto de fóton	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A + h\nu$

A e B: espécies atômicas, e⁻: elétron, hν: fóton.

Conforme reportado por Brisset *et al* (2008)^[40], dissociação e ionização das espécies constituintes do gás são dois processos intrínsecos do plasma. A tabela 4 reporta os valores das entalpias de dissociação e ionização das espécies utilizadas no presente trabalho.

Tabela 4: Valores de entalpias de dissociação e ionização para O₂, O, N₂, N e Ar.^[40]

	Entalpia, ΔH°			
	kJ/mol	eV/mol	kJ/mol	eV/mol
	O ₂		O	
Dissociação: M ₂ →2M	497	5,2		
Ionização: M→M ⁺ + e ⁻	1167	12,1	1310	13,6
	N ₂		N	
Dissociação: M ₂ →2M	945	9,8		
Ionização: M→M ⁺ + e ⁻	15,05	15,6	1400	14,5
	Ar			
Ionização: M→M ⁺ + e ⁻	1521,54	15,8		

2.7 Corantes

Corantes orgânicos sintéticos (COS) constituem uma importante classe de compostos químicos sendo largamente utilizados nos mais variados setores industriais, tais como: têxtil, impressão, farmacêutica, cosmética, etc..^[4] Uma das características fundamentais dos corantes é a estabilidade de suas moléculas. Essa propriedade é importante para a permanência das cores nos tecidos e tem relação com a sua estrutura complexa e origem sintética.

Os COS podem ser classificados de acordo com sua estrutura química em seis diferentes classes: azo, antraquinonas, sulfurosos, índigoides, trifenilmetanos e triftalocianinas^[18], sendo em torno de 70% de todos os corantes reativos, do tipo azo.^[41] Os corantes alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila, utilizados neste trabalho, pertencem à classe de corantes azo, a qual é caracterizada pela ligação dupla N=N entre anéis aromáticos (Ar-N=N-Ar).

Todos os três corantes estudados são indicadores ácido/base e mudam de coloração em função do pH da solução. A tabela 5 apresenta os pontos de viragem dos três corantes em estudo.^[42]

Tabela 5: Pontos de viragem dos três corantes azo em estudo. ^[42]

Corantes	Intervalo de Viragem (pH)	
Alaranjado de metila	3,2	4,4
Vermelho de metila	4,8	6,0
Amarelo de metila	2,8	4,4

Abaixo do ponto de viragem mais ácido, os corantes apresentam-se em suas formas protonadas (colorações avermelhadas). Por outro lado, acima do ponto de viragem menos ácido, os corantes apresentam-se em suas formas não protonadas (colorações amareladas).

^[42] A figura 5a apresenta os espectros de absorção UV-Vis para os três corantes sob mesmas concentrações molares em suas formas protonadas. A figura 5b apresenta os espectros de absorção UV-Vis para os três corantes sob as mesmas concentrações molares em suas formas não protonadas.

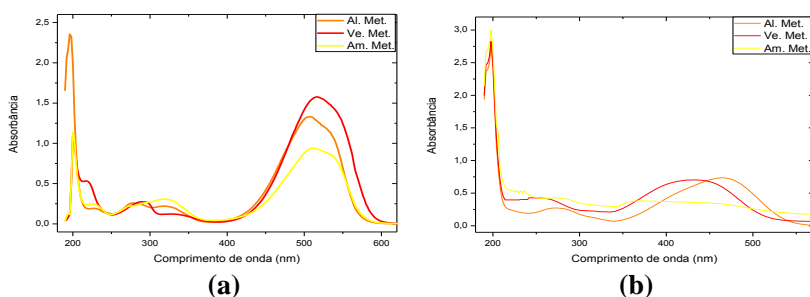


Figura 5: Espectros de absorção UV-Visível da forma protonada dos corantes azo (pH 2) (a), e espectros de absorção UV-Visível da forma não protonada dos corantes azo (pH 10) (b).

Conforme relatado por Hammed e Akpan (2009) ^[1], o despejo de efluentes contendo corantes em ambientes aquáticos é uma considerável fonte de poluição devido à toxicidade. Este descarte pode desencadear o fenômeno de eutrofização e ainda a formação de subprodutos perigosos através de reações de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas ocorridas na fase aquosa. Além de afetar o equilíbrio do ambiente em questão, o descarte de efluentes não tratados em um meio aquático qualquer pode causar problemas de saúde à população que venha a ter contato direto ou indireto com o mesmo.

3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Aplicar um reator de plasma frio de descarga corona na degradação dos corantes azo alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila em meio aquoso.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar o estudo cinético da reação de degradação dos corantes em função de variáveis como, potência elétrica aplicada, temperatura, “gap” de descarga, e pH.
- Estudar o perfil cinético da reação de formação e degradação do intermediário NDMA.
- Postular um possível esquema de degradação dos corantes em estudo.
- Quantificar a produção de H_2O_2 no sistema reacional em função de diferentes gases de trabalho (Ar, N_2 e O_2).
- Determinar a produção de nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) formados no meio reacional.
- Determinar a redução de carbono orgânico total (COT); a formação de carbono inorgânico (CI) e a produção de nitrogênio total (NT).
- Estudar o efeito de degradação da reação de pós-descarga.
- Identificar o perfil de pH e da condutividade no meio reacional em função dos diferentes gases de trabalho.

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Equipamentos

4.1.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados nesse trabalho foram de grau analítico (P. A.) e foram utilizados sem tratamento prévio. Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Alaranjado de metila ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}^-\text{Na}^+$) adquirido da empresa Sigma Aldrich.
- Vermelho de metila ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) adquirido da empresa Sigma Aldrich.
- Amarelo de metila ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$) adquirido da empresa Sigma Aldrich.
- Cloreto de potássio (KCl) adquirido da empresa Nuclear.
- Acetato de sódio anidro ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) adquirido da empresa Nuclear.
- Ácido acético anidro ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) adquirido da empresa Nuclear.
- Hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) adquirido da empresa Nuclear.
- Hidrogenofosfato dissódico (Na_2HPO_4) adquirido da empresa Nuclear.
- Tetraborato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), adquirido da empresa Nuclear.
- Ácido clorídrico (HCl) adquirido da empresa Nuclear.
- Hidróxido de sódio (NaOH) adquirido da empresa Nuclear.
- Vanadato de amônio (NH_4VO_3) adquirido da empresa Merck.
- Nitrogênio gasoso (N_2) adquirido da empresa White Martins.
- Oxigênio gasoso (O_2) adquirido da empresa White Martins.
- Argônio (Ar) adquirido da empresa White Martins.
- Água deionizada.

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na obtenção de dados do presente trabalho foram:

- Espectrofotômetro UV-Vis: Hewlett Packard, modelo: 8452A.
- pHmetro: TEC-2, TECNAL.
- Condutivímetro: CG 853, SCHOTT.
- Cromatógrafo de troca iônica DIONEX ICS 5000.
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Agilent 1200.
- Analisador de carbono orgânico total: Shimadzu, modelo TOC-V CPH.
- Espectrômetro de massas com ionização por eletronspray: Shimadzu, modelo LCMS-2020.
- Banho termostatizador: Microquímica, modelo MQBTC 99-20.
- Balança analítica: BEL Equipamentos Analíticos, modelo MARK 210A.
- Aparelho de agitação magnética: Microquímica, modelo MQMA-301.
- Aparelho de ultrassom: Unique Indústria e comércio de produtos eletrônicos.
- Osciloscópio TDS5034B, Tektronix.
- Transformador: modelo-17kV, Neonena.
- Variador de tensão primária adquirido da empresa Sociedade Técnica Paulista S.A..

4.2 Metodologias

4.2.1 Reator de Plasma Frio

A reação de degradação dos corantes em meio aquoso ocorreu em um reator cuja composição é de borossilicato com formato cilíndrico e volume interno de 200 mL (figura 6). O reator é hermeticamente fechado por duas tampas de teflon, as quais contêm um eletrodo de tungstênio concêntrico. A tampa inferior possui uma entrada para o gás, e a tampa superior duas saídas, sendo uma para gases e outra para se retirar as amostras através de uma pequena tampa com septo em teflon.



Figura 6: Ilustração do reator utilizado.

O reator possui uma camisa de resfriamento com fluxo de água com a função de manter a temperatura da solução interna no valor desejado. Para gerar a descarga foi utilizada uma fonte de alta tensão e um variador de tensão de entrada do transformador. Os dois terminais da fonte de alta tensão são conectados aos eletrodos do reator. A fonte de alta tensão é ligada ao variador de tensão, a qual é alimentada por uma fonte de energia elétrica (figura 2).

O gás a ser utilizado durante o experimento foi borbulhado dentro da solução no reator sob fluxo de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ para todos os experimentos.^[12-13] Esta entrada de gás tem a função de que exista uma única atmosfera gasosa dentro do reator e de que ocorra a homogeneização da solução, uma vez que a descarga ocorre pontualmente na superfície da mesma (figura 6).

4.2.2 Espectrofotometria UV-Vis

O processo de degradação dos compostos alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila, em solução aquosa foi acompanhado por espectrofotometria UV-Vis. No acompanhamento das reações de degradação envolvendo variação de pH, *gap* de descarga, temperatura e potência elétrica aplicada, o branco do aparelho foi feito com a solução tampão utilizada no preparo das soluções. Para a determinação de H_2O_2 e análise do efeito pós descarga, o branco do aparelho foi feito com água deionizada. A tomada de amostras do reator

foi feita em tempos pré determinados e as leituras no espectrofotômetro, 2 mL de cada amostra, foram feitas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

O processo de degradação dos corantes foi acompanhado espectrofotometricamente pela redução de seus picos de maior absorção: alaranjado de metila em 505 nm, vermelho de metila em 520 nm e amarelo de metila em 512 nm. Estes comprimentos de onda são referentes às formas protonadas dos corantes ^[42] (figura 7a).

Da mesma forma, acompanhou-se também a redução do pico de absorção máxima em 420 nm de um subproduto de degradação comum para os três corantes, a N,N dimetil-4-nitroanilina, figura 7b.

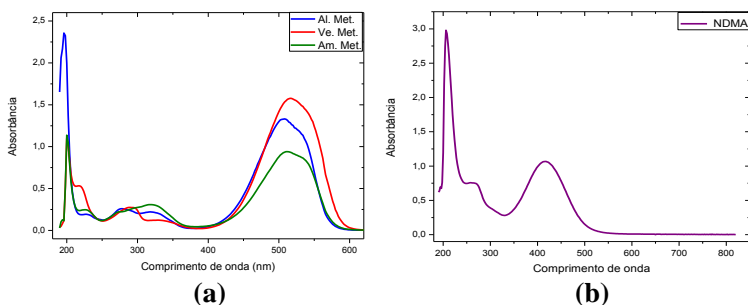


Figura 7: Espectros de absorção UV-Vis dos corantes alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila em suas formas protonadas (a) e para o subproduto de degradação N,N dimetil-4-nitroanilina (b).

4.2.3 Curvas de Calibração

Para verificar o perfil da absorbância em função da concentração dos corantes alaranjado de metila, vermelho de metila e amarelo de metila, efetuou-se curvas de calibração em valores abaixo e acima dos pontos de viragem dos corantes, pH 2,0 (figuras 8a, 8b, 8c) e 10,0 (figuras 9a, 9b), respectivamente. As amostras foram preparadas nas concentrações arbitrariamente escolhidas: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; e 20 mg·L⁻¹.

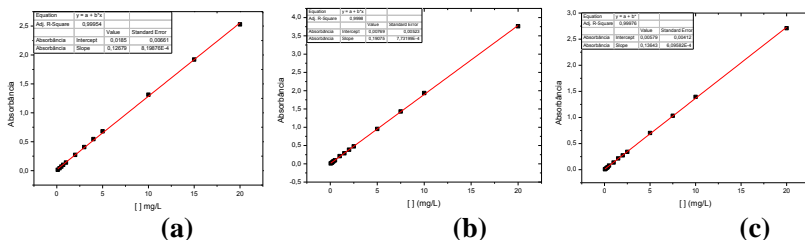


Figura 8: Curvas de calibração em pH 2 para os corantes alaranjado de metila (a), vermelho de metila (b) e amarelo de metila (c).

As figuras 8 “a”, “b” e “c” correspondem às curvas de calibração realizadas em pH 2 mostrando relação linear entre absorbância e concentração. O gráfico do corante alaranjado de metila apresentou coeficiente angular $\varepsilon = 0,1268 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, com R^2 igual a 0,99954. Para o gráfico do vermelho de metila, o corante apresentou coeficiente angular $\varepsilon = 0,19075 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, com R^2 igual a 0,99981. No gráfico do amarelo de metila o corante apresentou coeficiente angular $\varepsilon = 0,13643 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, com R^2 igual a 0,99976. As figuras 9 “a”, “b” e “c” apresentam as curvas de calibração em pH 10 para os corantes alaranjado de metila e vermelho de metila. Cabe ressaltar que a curva de calibração em pH 10 não foi realizado para o amarelo de metila devido sua insolubilidade.

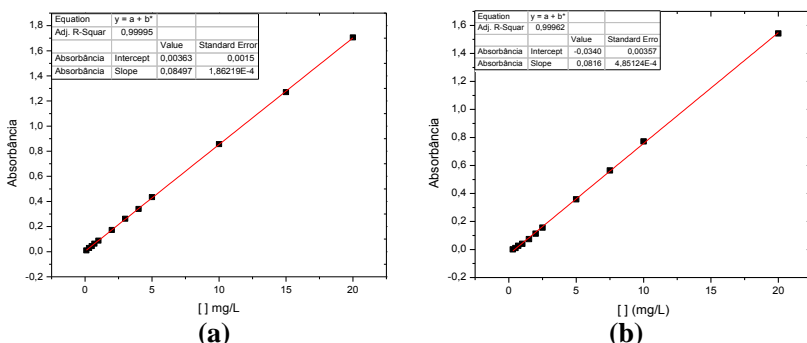


Figura 9: Curvas de calibração em pH 10 para os corantes alaranjado de metila (a), vermelho de metila (b).

Os gráficos das figuras 9 “a”, “b”, correspondentes às curvas de calibração realizadas em pH 10, também mostram relação linear entre absorbância e concentração. O gráfico do corante alaranjado de metila

apresentou coeficiente angular $\varepsilon = 0,0849 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e R^2 igual a 0,99995 enquanto o gráfico do corante vermelho de metila apresentou coeficiente angular $\varepsilon = 0,0816 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, com R^2 igual a 0,99962.

4.2.4 Perfis de pH e Condutividade

O perfil do pH e da condutividade do sistema contendo apenas água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,48$ e $\kappa_0 = 1,3 \text{ uS}\cdot\text{cm}^{-1}$) foi monitorado em função do tempo de exposição ao plasma frio em diferentes atmosferas gasosas: nitrogênio, oxigênio e argônio. O processo de exposição ao plasma frio foi acompanhado da seguinte forma: alíquotas de 20 mL foram retiradas do reator nos intervalos de tempo característicos das reações de degradação. Logo em seguida, as amostras foram submetidas à leitura em um pHmetro e um condutímetro. Após fazer as leituras, o volume de amostra retirada foi devolvido ao reator. As condições experimentais foram: $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $P = 95,4 \text{ W}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $T = 28^\circ\text{C}$.

4.2.5 Determinação de Peróxido de Hidrogênio

Para os experimentos de determinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) produzido em fase aquosa por ação da descarga, foi usado o reator de plasma frio com 100 mL de água deionizada sem corante. Sua produção foi determinada em água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,48$ e $k = 1,3 \text{ uS/cm}$) em função do tempo de exposição ao plasma para três diferentes gases: nitrogênio, oxigênio e argônio. Alíquotas de 1,3 mL foram retiradas do reator nos intervalos de tempo de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min, e então diluídas para a metade da concentração com solução de NH_4VO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dessa forma o peróxido de hidrogênio foi determinado indiretamente através de uma reação de óxido-redução com íons vanadato em meio ácido.^[43] A reação forma o cátion peroxovanádio (V), quantificado espectrofotometricamente através de sua banda de absorção em 456 nm. As condições experimentais foram: $P = 95,4 \text{ W}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$.

4.2.6 *Determinação de Nitrito e Nitrato*

Para realizar a determinação de nitrito e nitrato produzidos em fase aquosa sob ação da descarga, foi utilizado o reator de plasma frio contendo 100 mL de água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,48$ e $\kappa_0 = 1,3 \text{ uS}\cdot\text{cm}^{-1}$) em atmosfera de nitrogênio. Alíquotas de 30 mL foram retiradas do reator nos tempos de reação de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min. As análises foram realizadas em um aparelho de cromatografia de troca iônica em um intervalo de tempo de cinco horas após o início do primeiro experimento. As condições experimentais no reator de plasma frio foram: $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $P = 95,4 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $T = 28^\circ\text{C}$. No cromatógrafo iônico as condições de operação foram: coluna capilar IonPac AS18, pré-coluna Ionpac AS18 e supressora. A fase móvel foi composta por solução de KOH, com gradiente variando entre 1mM e 50mM, gerado pelo próprio cromatógrafo; vazão de $0,012 \text{ mL min}^{-1}$.

4.2.7 *Otimização do Sistema e Cinética de Degradação*

Os experimentos de degradação foram realizados adicionando-se ao reator um volume de 100 mL das soluções de corante. Tal volume permanecia no reator por um tempo de cinco minutos, nos quais era borbulhado o gás de trabalho para que a atmosfera interna do reator fosse saturada pelo gás em questão e até que o equilíbrio térmico fosse alcançado. Passado os cinco minutos acionava-se então a descarga elétrica de alta tensão formadora do plasma. O acompanhamento da reação de degradação foi feito através da espectrofotometria na região do UV-Vis. Alíquotas de 2 mL foram coletadas com uso de uma seringa e então submetidas à leitura no espectrofotômetro. As alíquotas foram retiradas do reator nos seguintes tempos de reação: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Esta parte do trabalho é realizada com o intuito de analisar o perfil cinético das reações de degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila e de conhecer o efeito de cada uma das variáveis (pH, *gap*, temperatura, potência) no processo de degradação. Dessa forma encontrar-se-á os valores ideais das variáveis do sistema e que culminam em uma maior velocidade no processo de degradação. Durante a execução destes experimentos, o controle de pH foi feito com uso de tampões, posteriormente descritos, e o controle de

condutividade foi feito com a elevação da mesma para um valor de 15 mS cm⁻¹.

4.2.7.1 Degradação com Variação da Potência Aplicada

As degradações dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila, com variação de potência aplicada, foi efetuada nas seguintes condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2 (tampão), $Gap = 10 \text{ mm}$, $\kappa = 15 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e $T = 28^\circ\text{C}$. A potência foi variada em 26,3 W, 35,5W, 46,8 W e 95,4 W, enquanto todas as outras variáveis (pH, temperatura e gap de descarga) foram mantidas constantes. A potência foi variada através da variação da tensão aplicada usando um aparelho variador de tensão primária mostrado na figura 2.

4.2.7.2 Degradação com Variação da Temperatura da Solução dos Corantes

A degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila, com variação da temperatura da solução, foi efetuada nas seguintes condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2 (tampão), $Gap = 10 \text{ mm}$, $\kappa = 15 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. As temperaturas de trabalho foram: 20 °C, 28 °C, 37 °C e 47 °C. Durante a realização de cada um dos experimentos, as demais variáveis eram mantidas constantes. Para ajuste de temperatura, foi utilizado um banho termostatizador, do qual água fluía através da camisa termostatizadora do reator mantendo a temperatura constante durante os experimentos.

4.2.7.3 Degradação com Variação do pH da Solução do Corante

As soluções dos corantes em diferentes valores de pH foram preparadas adicionando-se a massa desejada de corante nas soluções tampões, posteriormente descritas. As condições experimentais para estes experimentos foram: $P = 35,5 \text{ W}$, $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\kappa = 15 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $T = 28^\circ\text{C}$. Os valores de estudo de pH das soluções foram: 2, 5, 7, 9 e 12. Durante o estudo da

variação do pH da solução os demais parâmetros operacionais foram mantidas constantes.

4.2.7.4 Degradação com Variação de Gap de Descarga

A degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila, com variação do *gap* de descarga (distância entre o eletrodo superior e a superfície da solução) foi efetuada nas seguintes condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2 (tampão), $\kappa = 15 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e $T = 28^\circ\text{C}$. O *gap* de descarga foi variado manualmente nas distâncias de 1, 5, 10 e 15 mm. Durante este estudo, as demais variáveis foram mantidas constantes.

4.2.8 Efeito Pós Descarga

O efeito de degradação conhecido como “reação de pós descarga” sobre um dos corantes de trabalho, o alaranjado de metila, foi estudada submetendo 99mL de água deionizada à ação do plasma. Tal solução foi exposta ao plasma em função do tempo, e então retirada e armazenada em frasco âmbar recoberto de papel alumínio para impedir a entrada de luz. Assim que adicionada ao frasco âmbar, os 99mL da solução tampão receberam 1 mL de solução de alaranjado de metila 1 g L^{-1} , finalizando em uma concentração inicial de 10 mg L^{-1} ($[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Foram realizadas três análises com tempos de exposição ao plasma de: 15, 30, e 45 min. As condições experimentais quando a água deionizada foi submetida ao plasma foram: *Gap* = 10 mm, $P = 95,4 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 5,5$, $k_0 = 1,3 \text{ uS} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $T = 28^\circ\text{C}$.

4.2.9 Análises de Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Inorgânico Total (CI) e Nitrogênio Total (NT)

A determinação de COT, CI e NT foram realizadas submetendo volumes de 100 mL de alaranjado de metila $3,055 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à ação do plasma. O estudo foi realizado em função do tempo de exposição ao plasma e em função de diferentes gases de trabalho: nitrogênio, oxigênio e argônio. Todos os três parâmetros foram quantificados simultaneamente para cada amostra. Foram analisados os teores de

COT, CI e NT para solução de alaranjado de metila sem exposição ao plasma (0 min) e, com exposição de 30, 60 e 120 minutos para atmosfera de nitrogênio e 30 e 60 minutos para atmosferas de oxigênio e argônio; além da análise apenas da água utilizada no preparo das soluções. As condições experimentais foram: $Gap = 10$ mm, $P = 95,4$ W, $F_{Gás} = 0,1$ L·min⁻¹, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15$ mS cm⁻¹.

4.2.10 Espectrometria de Massas com Ionização por Eletronspray

Os produtos da degradação do corante alaranjado de metila foram analisados através da técnica de ionização por eletronspray com espectrômetro de massas acoplado (ESI-MS). Um equipamento Shimadzu (LCMS-2020), localizado na central de análises do Departamento de Química da UFSC, operando em modo negativo, foi empregado neste estudo. O estudo dos subprodutos de degradação foi feito em função do tempo de exposição das soluções do corante ao plasma e também, em função dos diferentes gases empregados na degradação do alaranjado de metila. As condições experimentais nas degradações foram: $[] = 3,055 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ $P = 95,4$ W, $Gap = 10$ mm, $F_{Gás} = 0,1$ L·min⁻¹, $\text{pH}_0 = 5,5$, $k = 7,3$ uS cm⁻¹, e $T = 28^{\circ}\text{C}$. As amostras foram injetadas no aparelho em um fluxo total de 0,2000 mL min⁻¹. Os parâmetros empregados durante a análise foram: temperatura do capilar DL de 250°C; gás de secagem (N₂) a um fluxo de 10 L min⁻¹; tensão na interface de 4.00 kV; tensão no capilar DL de 80,0 V; faixa espectral de 50 a 450 m/z.

4.2.11 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Para monitoramento do alaranjado de metila e da N,N dimetil-4-nitroanilina, que correspondem à razão massa carga no modo positivo m/z 306 e 167, respectivamente, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência localizado no laboratório LACFI-UFSC. Para tal análise utilizou-se como fase estacionária a coluna C18 (marca Perkin Elmer) com diâmetro de partícula igual a 5 µm e dimensões iguais a 250 x 4,6 mm. A temperatura da coluna foi mantida a 30 °C e o comprimento de onda utilizado foi de 241 nm. Acetonitrila (B) e água Milli-Q (A) foram utilizadas como fases móveis. O programa gradiente

proposto foi 0 min 5% B, 15 min 95% B, 25 min 95% B e 45 min 5% B, sendo o fluxo igual a 0,4 mL min⁻¹.

4.2.12 Soluções Tampão

Para o estudo da variação de pH na degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila, utilizou-se cinco soluções tampão. Estas soluções foram preparadas com base em metodologias pré descritas ^[38,44] e sua composições são mostradas na tabela 6.

Tabela 6: Composição dos tampões selecionados. ^[38,44]

Tampão	Composição
2	KCl (0,1 M) + HCl (0,156M)
5	CH ₃ COONa (0,14M) + CH ₃ COOH (0,06M)
7	KH ₂ PO ₄ (0,05M) + NaOH (0,03M)
9	Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O (0,015M) + HCl (0,055M)
12	Na ₂ HPO ₄ (0,075M) + NaOH (0,08M)

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Degradação

O processo de degradação ocorre através da reação entre o corante e o conjunto oxidativo oriundo da descarga, como: espécies químicas altamente reativas, elétrons de alta energia e radiação ultravioleta. Para os três corantes de trabalho, quando a reação de degradação inicia o corante vai sendo degradado com formação simultânea de um subproduto de reação de coloração amarela, que de acordo com Moussa *et al* (2007) ^[39] corresponde à N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA), figura 10b.

Figura 10: Subproduto N,N dimetil-4-nitroanilina(b) formado a partir dos corantes azo; neste caso, como exemplo, o alaranjado de metila (a).

Para o caso do alaranjado de metila, esta conversão da molécula para a NDMA pode ser evidenciada através do espectro UV-Vis da figura 11. Este espectro apresenta a degradação do corante alaranjado de metila, com formação do subproduto em comum para os três corantes, a N,N dimetil-4-nitroanilina. Pode-se perceber que, conforme ocorre a diminuição da banda de absorção em 505 nm, característica do alaranjado de metila, ocorre a formação da banda de absorção em 420 nm, característica da N,N dimetil-4-nitroanilina.

Conforme o alaranjado de metila vai sendo degradado, sua coloração característica perde intensidade e a coloração amarelada da espécie formada NDMA predomina. Este é o subproduto de degradação de maior contribuição no espectro, aparecendo na região UV-Vis com absorção no comprimento de onda de 420 nm. Esta conversão apresenta um característico ponto isobéstico em 447 nm.

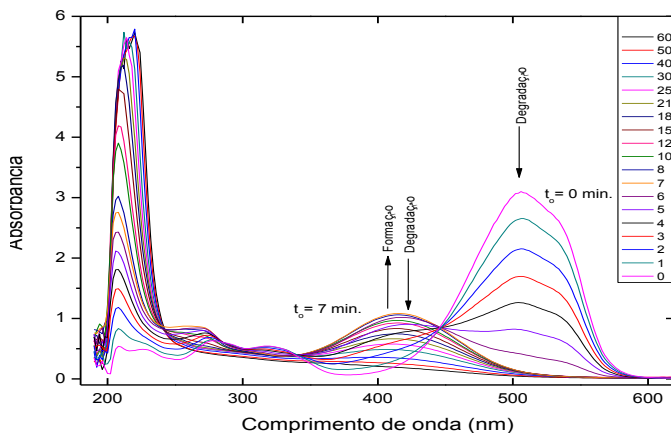


Figura 11: Espectro de absorção na região UV-Vis para o alaranjado de metila. Acompanhamento da atenuação da banda em 505 nm e formação da banda em 420 nm com posterior atenuação.

A degradação oxidativa de corantes azo ocorre geralmente pelo ataque de radicais hidroxilas, conhecidos como oxidantes eletrofílicos altamente reativos. ^[45] A ligação azo do corante é um dos primeiros alvos no processo de oxidação. Com energia de ligação de 409 kJ mol^{-1} , alta densidade eletrônica e baixo impedimento estérico, a ligação azo torna-se um ponto de ataque suscetível ao ataque eletrofílico dos radicais hidroxilas.

Através da cromatografia líquida de alta eficiência, monitorou-se a presença do alaranjado de metila e da N,N dimetil-4-nitroanilina, que correspondem à razão massa carga no modo positivo m/z 306 e 167, respectivamente. Assim, analisou-se a solução de alaranjado de metila com 0 (sem exposição ao plasma), 15, 30, 45 e 60 min de exposição ao plasma. A figura 12 apresenta o monitoramento destas espécies, com exceção dos tempos de exposição ao plasma de 45 e 60 min, nos quais já não havia o sinal analítico de ambas as espécies.

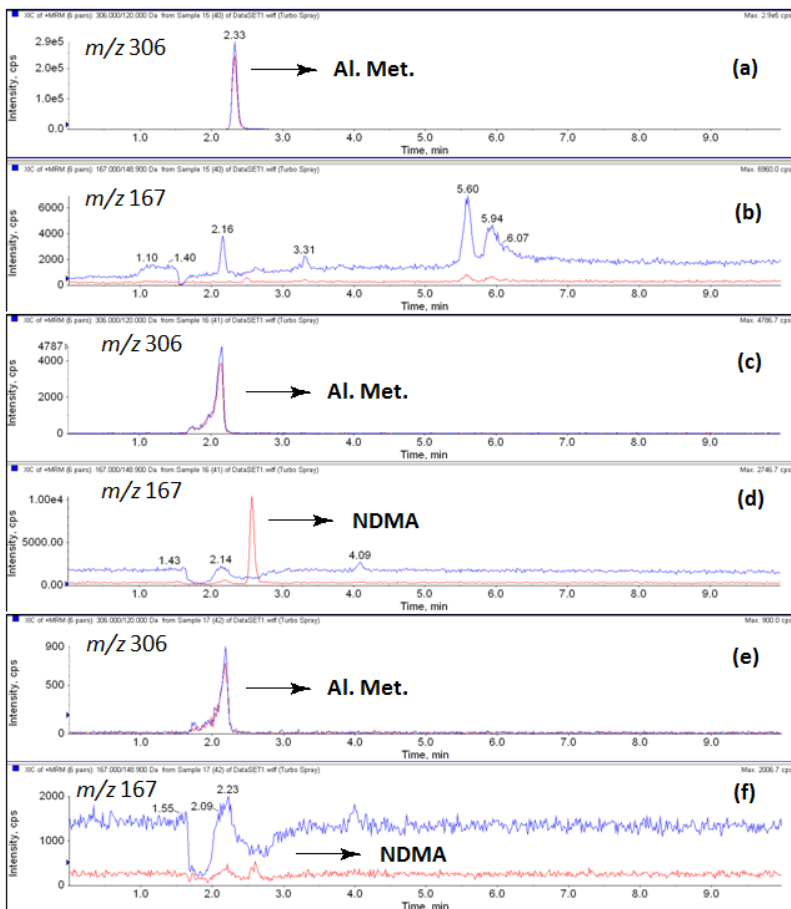


Figura 12: Monitoramento dos picos referentes às razões massa carga do alaranjado de metila (m/z 306) e da NDMA (m/z 167). “a” e “b” solução sem exposição ao plasma, “c” e “d” solução com 15 minutos de exposição ao plasma, e “e” e “f” solução com 30 minutos de exposição ao plasma. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$.

Como pode ser visto na figura 12 (a), no tempo zero, há apenas a presença do pico referente ao alaranjado de metila e ausência do pico referente à NDMA em “b”. Já em “c” pode-se perceber a diminuição da intensidade (cerca de sessenta e duas vezes) do pico referente ao alaranjado de metila e o surgimento do pico referente à NDMA em “d”.

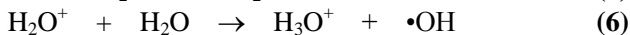
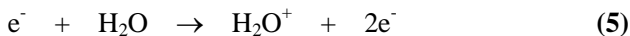
Em “e” pode-se ver que o pico do alaranjado de metila está praticamente nulo, assim como o pico da NDMA em “P”.

De acordo com Mok *et al* (2003) ^[46], a tecnologia de plasma frio pode mineralizar completamente (CO₂ e água) poluentes orgânicos em água com poluentes secundários praticamente inexistentes. No presente trabalho, após certo tempo de tratamento por plasma frio, a fase líquida fica completamente incolor. Entretanto a ausência de cor não significa a completa mineralização do corante em moléculas pequenas tais como CO₂, H₂O, ânions inorgânicos (SO₄⁻², NH₄⁺, etc.) e ausência de poluentes secundários conforme sugerido por Okte *et al* (2008). ^[45]

5.2 Perfil de pH sob Ação da Descarga

Uma das características da descarga elétrica de alta tensão em contato com um meio aquoso, é a diminuição do pH do meio em que ela ocorre. ^[25, 40] De acordo com alguns pesquisadores, a capacidade de neutralizar íons OH⁻ de uma solução aquosa tem sido considerada como um indicativo da eficiência energética do reator de plasma frio empregado. ^[40]

A reação de impacto de elétrons de alta energia oriundos da descarga com moléculas de água é uma das reações defendidas como contribuintes para a acidificação do meio ^[35], equação 5 e 6.



A figura 13 apresenta o perfil do pH de um volume de 100 mL de água deionizada quando exposta à descarga elétrica formadora do plasma. A descarga foi formada em três atmosferas diferentes: nitrogênio, oxigênio e argônio.

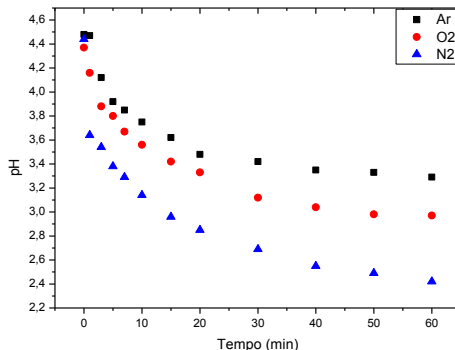
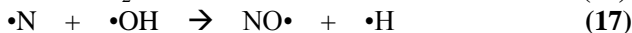
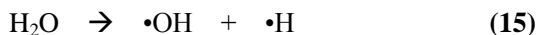


Figura 13: Perfis de pH da água quando o plasma é formado em atmosferas de nitrogênio, oxigênio e argônio. Condições: Água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,5$ e $k_0 = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, Gap = 10 mm, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$.

Como percebe-se na figura 13, o decaimento do pH é mais acentuado em nitrogênio do que nos outros gases. Esse resultado está de acordo com os estudos de Lei *et al* (2007) ^[49], quando em atmosfera de nitrogênio, radicais $\text{NO}\cdot$ (reação 15) são formados na região da descarga e induzem o abaixamento do pH por serem as moléculas fonte para formação das espécies ácidas HNO_2 (reação 18) e HNO_3 ^[35, 47-49] (reação 20).



Quando em atmosfera de oxigênio e argônio, com predominância da produção ácida por ionização da água (equações 5 e 6) ^[49], ocorre uma diminuição de pH mais branda do que quando o plasma é gerado em atmosfera de nitrogênio; isto por que, além da ionização da água, ocorre também contribuição das espécies ácidas HNO_2 (equações 17 e 18) e HNO_3 (equações 19 e 20). ^[35, 47-49]

5.3 Perfil de Condutividade sob Ação da Descarga

Como o plasma combina um processo de reações de dissociação, ativação e também ionização, espécies iônicas formadas na fase gasosa migram para a solução.^[40] A condutividade depende da concentração e natureza das espécies químicas presentes na solução, que por sua vez, definem a capacidade de transporte de carga que a solução apresenta. Grande parte da condutividade é oriunda da contribuição das espécies H^+ formadas no meio reacional de acordo com as equações 5 e 6. A figura 14 apresenta perfis de condutividade de um volume de 100 mL de água deionizada quando exposta à ação do plasma em diferentes atmosferas gasosas: nitrogênio, oxigênio e argônio.

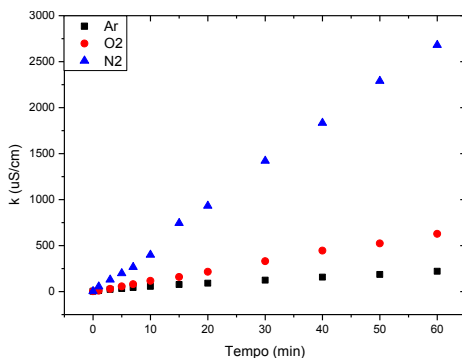


Figura 14: Perfis de condutividade da água quando o plasma é formado em atmosferas de nitrogênio, oxigênio e argônio. Condições: Água deionizada ($pH_o = 4,5$ e $k_o = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ e $P = 95,4\text{W}$.

A condutividade molar (Λ_m) do íon H^+ é $349,85 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.^[38] Com base neste valor, pode-se prever a condutividade teórica da quantidade máxima de íons H^+ em solução sob as diferentes atmosferas gasosas. Com o uso de um pHmetro, a concentração molar do íon H^+ foi determinado através da equação 21, e os valores encontrados são apresentados na tabela 7.

$$pH = -\log [H^+] \quad (21)$$

Tabela 7: Valores teóricos das condutividades calculadas com base no valor da condutividade molar teórica, e da concentração dos íons H^+ .

Gás	$[H^+] \text{ mol L}^{-1}$	$k_{\text{teo}}(H^+) \text{ uS cm}^{-1}$	$k_{\text{exp}} \text{ uS cm}^{-1}$
Ar	$5,13 \times 10^{-4}$	179,51	220
O ₂	$1,07 \times 10^{-3}$	374,34	628
N ₂	$3,80 \times 10^{-3}$	1329,43	2680

Com base na tabela 6, pode-se notar que a contribuição dos íons H^+ produzidos no meio reacional, é apenas parcial e não total. Dessa forma acredita-se que outras espécies iônicas estejam contribuindo com a condutividade.

O considerável aumento de condutividade quando gás nitrogênio é utilizado, deve-se a produção de íons H^+ e também à grande quantidade de íons NO_2^- e NO_3^- produzidos que foram identificados por cromatográfica de troca iônica. Por outro lado, quando utilizado oxigênio e argônio, a condutividade cresce pouco, sendo atribuídas principalmente as espécies H^+ produzidas no meio reacional.^[49] Outras espécies que contribuem para o aumento da condutividade quando em atmosfera de argônio e oxigênio ainda não são conhecidas, entretanto espécies como O_2^+ , O^- , O_2^- e O_3^- podem ser formadas na fase gasosa quando em atmosfera de oxigênio.^[50-52]

5.4 Produção de NO_2^- e NO_3^-

A formação de íons nitrito e nitrato em água deionizada pela ação do plasma frio formado em N_2 é apresentada na figura 15a e 15b. A concentração de nitrito atinge o máximo de 7 mg L^{-1} em 3 minutos e então decai, enquanto a concentração de íons nitrato atinge 9 mg L^{-1} em 3 minutos e continua aumentando até atingir 361 mg L^{-1} em 60 minutos de exposição de um volume de 100 mL de água deionizada à ação do plasma.

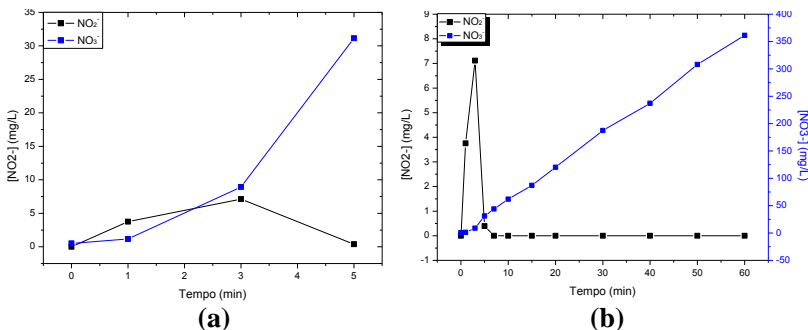


Figura 15: Produção de nitrito e nitrato em função do tempo. Em “a” minutos iniciais da ação do plasma, e em “b”, a reação total de 60 minutos. Condições: Água deionizada ($\text{pH}_0 = 4,5$ e $k_o = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$.

Analisando a figura 15a pode-se concordar com o proposto por Lei *et al* (2007) ^[49], que o ácido nitroso é formado primeiro que o ácido nítrico, e que este último é formado a partir do primeiro. Ácido nitroso foi um intermediário formado primeiramente e então deu origem ao ácido nítrico, de acordo com a equação 20. Ácido nítrico pode ser visto como um produto final. Sua concentração aumenta com o tempo de exposição da água ao plasma quando em atmosfera de nitrogênio, figura 15b.

5.5 Produção de H₂O₂

A quantidade de H₂O₂ produzida no reator de plasma frio, contendo um volume de 100 mL de água deionizada, foi estudada utilizando diferentes gases de trabalho, nitrogênio, oxigênio e argônio, como mostrado na figura 16.

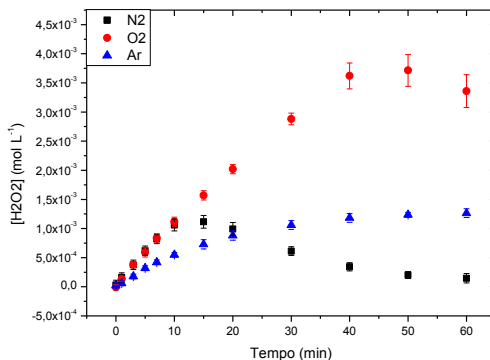
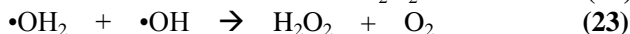
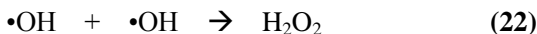


Figura 16: Produção de H_2O_2 em função dos diferentes gases de trabalho: nitrogênio, oxigênio e argônio. Condições: Água deionizada ($\text{pH}_0 = 5,5$ e $k_0 = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$.

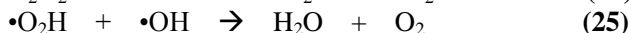
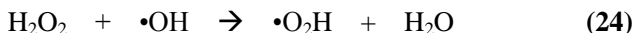
De acordo com a figura 16, a concentração máxima de H_2O_2 é produzida quando o plasma é gerado em atmosfera de O_2 . A concentração máxima foi atingida em torno de 40 minutos e foi cerca de 4,2 vezes maior do que as concentrações máximas obtidas em atmosferas de Ar e N_2 .

Sob atmosfera de argônio, a produção de peróxido cresce com uma tendência de estabilização da concentração máxima produzida. Já quando utilizado nitrogênio, o perfil é diferente dos outros gases, sendo que o H_2O_2 é produzido linearmente atingindo máxima concentração em 15 minutos e na sequência sua concentração decai exponencialmente. Esta queda na concentração pode estar associado a uma série de fatores como a oxidação, por exemplo.

Dessa forma, pode-se ver que a quantidade de H_2O_2 produzida no reator de plasma frio depende fortemente do gás utilizado. Peróxido de hidrogênio pode ser formado por meio de vários caminhos diferentes, como exemplificado pelas equações 22 e 23.^[53] A primeira corresponde ao principal caminho reacional envolvido na formação de H_2O_2 em água em reatores de plasma frio, ou seja por meio das reações de recombinação de radicais OH , como mostrado a seguir (22).^[48,53]



Quando argônio é utilizado, ocorre uma tendência ao equilíbrio entre a formação e a destruição do peróxido de hidrogênio, a partir dos 30 minutos de exposição da água ao plasma frio. De acordo com Feng *et al* (2008) ^[48], enquanto o peróxido de hidrogênio se acumula na fase aquosa, a interação com radicais hidroxila aumenta decompondo-o e formando o radical hidroperoxila e oxigênio, equações 24 e 25.



Sob atmosfera de oxigênio, o peróxido de hidrogênio é formado inicialmente com uma tendência linear, havendo decaimento de concentração em torno de 50 minutos. Este decaimento, possivelmente, ocorre devido à decomposição do H_2O_2 num processo semelhante ao que acontece no caso de atmosfera de Ar, equação 24. Por outro lado, o processo de formação e decomposição de H_2O_2 quando nitrogênio é utilizado está relacionado com a formação de ácido peroxinitroso em solução, o qual é produzido entre íons nitrito e peróxido de hidrogênio, equação 26. ^[39] Assim que produzido, o ácido peroxinitroso sofre isomerização para ácido nítrico que por dissociação forma íon nitrato em solução, de acordo com as equações 27 e 28. ^[39]



5.6 Otimização do Sistema e Cinéticas de Degradação

Os perfis cinéticos de degradação de ambos os corantes foram melhor ajustados para um perfil de cinética de ordem zero em relação aos corantes, equação 29. Dessa forma a concentração do soluto em solução (C) é uma função linear do tempo de exposição ao plasma, que tem tempo de indução em torno de 20 segundos. Quando realizou-se os experimentos cinéticos e de otimização dos parâmetros do sistema sob a influência de apenas um parâmetro, todos os outros foram controlados e mantidos constantes.

$$C_t = C_o - k_o t \quad (29)$$

5.6.1 Degradação com Variação do Gap de Descarga

O gap de descarga constitui a região entre o eletrodo superior e a superfície da solução alvo. As espécies quimicamente ativas constituintes do plasma encontram-se nesta estreita região que circunda a descarga, a qual corresponde à região de maior concentração dessas espécies.^[9]

As figuras 17a e 17b apresentam os perfis cinéticos das reações de degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila quando o gap foi ajustado em 10 mm.

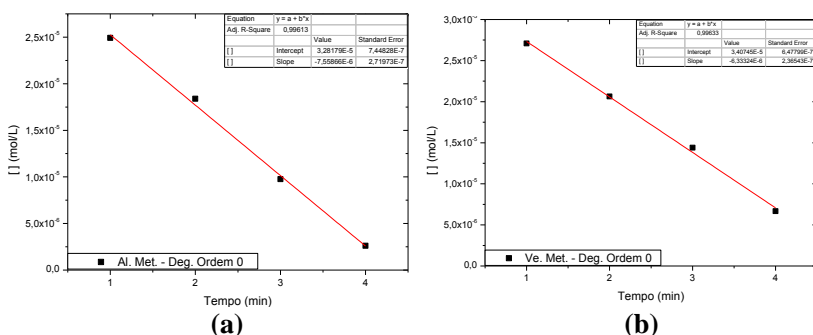


Figura 17: Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[I] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$, Gap: 10 mm.

As figuras acima mostram que a reação de degradação para ambos os corantes ocorre seguindo o perfil de ordem zero, em que a constante de velocidade é considerada como independente da concentração dos corantes. Nesse sentido, a degradação total do corante em uma concentração maior do mesmo consumirá mais tempo para ser completamente degradado, porém a constante da velocidade será a mesma. As figuras 18a e 18b apresentam a influência dos diferentes ajustes de gap obtidos experimentalmente nas reações de degradação.

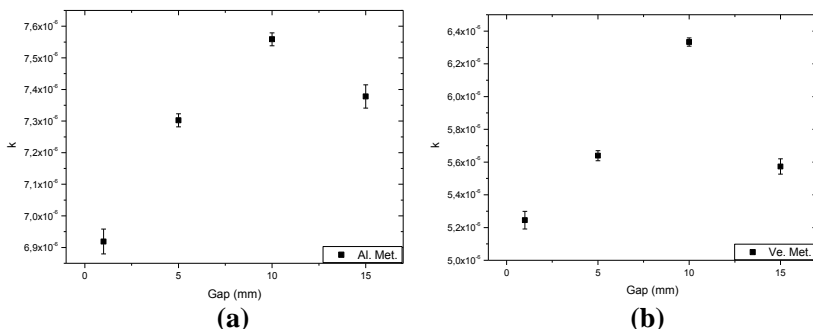


Figura 18: Influência dos diferentes valores de *gap* de descarga sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$.

De acordo com as figuras 18a e 18b, o *gap* de descarga influencia na reação de degradação dos corantes. Observa-se também que ambas as reações apresentam um *gap* ótimo de reação no valor de 10 mm.

O *gap* de descarga é um parâmetro importante nas reações de plasma frio de descarga elétrica, por ser este o espaço que contém a maior concentração das espécies produzidas pelo plasma.^[35] A principal região de produção de radicais $\bullet\text{OH}$, por exemplo, é no *gap* de descarga na fase gasosa sobre a água onde ocorrem impactos de elétrons do plasma com as moléculas que compõe o vapor d'água^[35], conforme a equação 4:



Assim como outras espécies produzidas no plasma, estes radicais hidroxilas migram para a solução podendo assim reagir com as moléculas do corante^[14], resultando na degradação. A redução do *gap* de descarga abaixo de 10 mm, reduz a área da atmosfera gasosa atingida pela descarga, resultando na diminuição da quantidade de radicais produzidos. Por outro lado, o aumento de *gap* acima de 10 mm pode diminuir a transferência das espécies química oxidantes para a solução, uma vez que muitas destas, devido seu pequeno tempo de vida, podem se recombinar em espécies de menor potencial oxidativo.^[13] Dessa forma, como pode ser acompanhado pela figura 18, o *gap* de 10 mm possui um maior efeito na velocidade de remoção dos corantes

estudados. Outros autores também observaram que *gaps* intermediários foram mais efetivos na remoção de poluentes.^[13]

5.6.2 Degradação com Variação da Potência Elétrica Aplicada ao Reator

A potência elétrica aplicada ao reator de plasma frio é um parâmetro muito importante nas reações de degradação. Tal influência pode ser entendida considerando a produção de espécies quimicamente ativas no processo de degradação. As figuras 19a e 19b apresentam os perfis cinéticos das reações de degradação dos corantes alaranjado e vermelho de metila, respectivamente.

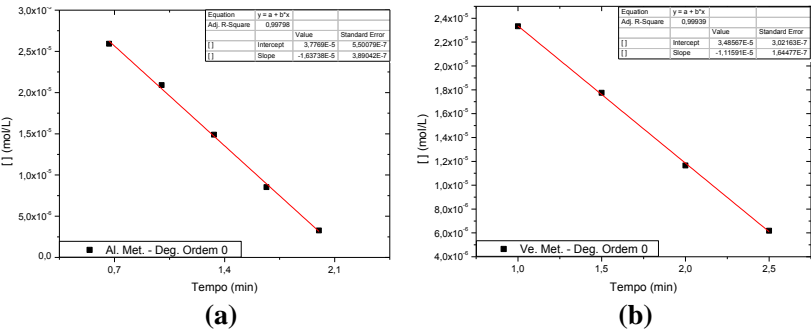


Figura 19: Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$, $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ e $P = 95,4 \text{ W}$.

As figuras 19a e 19b mostram que a reação de degradação para os corantes ocorre seguindo um perfil de ordem zero. De modo geral, pode-se ver que a potência aplicada ao reator de plasma frio influencia na taxa de degradação dos corantes. As figuras 20a e 20b apresentam os valores das constantes cinéticas de degradação quando a potência elétrica aplicada foi variada.

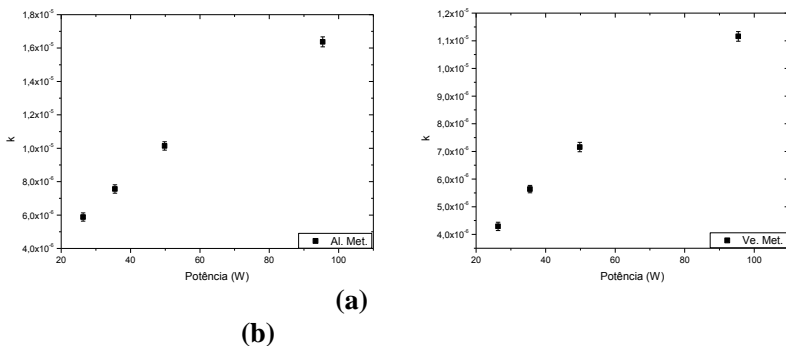
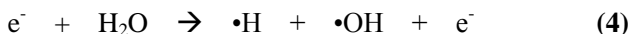


Figura 20: Influência dos diferentes valores de potência aplicada ao reator sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $pH = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$.

Uma tendência linear é obtida para os valores das constantes cinéticas de degradação quando se aumenta a potência aplicada ao reator. Isto faz com que o processo de degradação ocorra mais rapidamente quanto maior for a potência aplicada.

O aumento da potência aplicada pode ser entendido como um aumento de energia depositada no sistema. Quanto maior a potência maior o campo elétrico.^[14] Dessa forma, os elétrons, os quais são os principais agentes formadores de espécies quimicamente ativas, são formados em maior quantidade além de adquirem maior energia do campo elétrico aplicado, culminando com a maior produção de espécies quimicamente ativas (a exemplo da equação 4) e consequentemente maior a probabilidade de reações por impacto de elétrons de alta energia com as moléculas do corante.



Além disso, o aumento da potência aplicada aumenta a emissão de luz ultravioleta.^[14] Todos estes processos ocorrem simultaneamente e culminam em uma reação de degradação mais efetiva do ponto de vista cinético e de mineralização dos compostos.

Outro fator também relacionado com o aumento da velocidade da reação de degradação em função da maior a potência aplicada, é o fato de que o aumento do campo elétrico aumenta também o chamado “vento corona” que faz com que as espécies produzidas na região do plasma sejam transferidas para a fase aquosa.^[14]

5.6.3 Degradação com Variação da Temperatura da Solução

As figuras 21a e 21b apresentam os perfis cinéticos das reações de degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila sob a condição da maior temperatura de trabalho, 47°C.

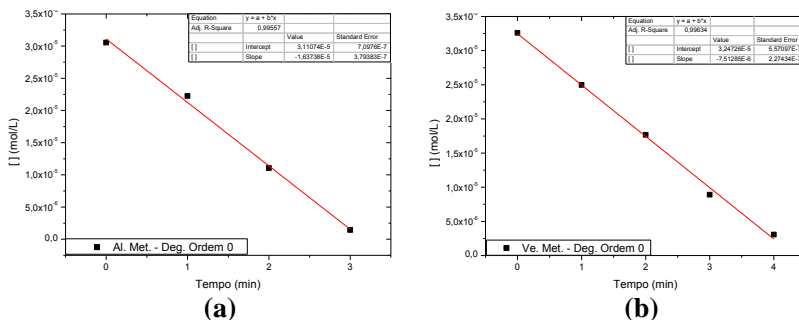
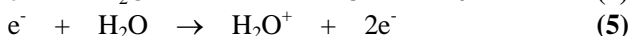
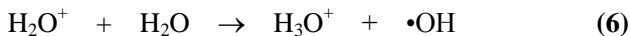


Figura 21: Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[I] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $pH = 2$, $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$ e $T = 47^\circ\text{C}$.

As figuras 21a e 21b mostram que o perfil cinético de degradação de ordem zero, em relação aos corantes, também é mantido quando variada a temperatura das soluções, a exemplo deste experimento realizado em 47°C. O processo de degradação dos corantes em fase aquosa ocorre, em grande parte, pela reação com as espécies de alto potencial oxidativo formadas *in situ*. Parte destas espécies é oriunda da atmosfera gasosa do reator, e parte, das moléculas de água.^[35]

Ao atingir a água, a descarga promove aquecimento local na superfície líquida em contato com o plasma, promovendo a transferência de moléculas de água da fase líquida para a fase vapor.^[35,54] Elétrons de alta energia, acelerados pelo campo elétrico presente, são capazes de promover a quebra de moléculas do vapor de água produzido e gerar radicais OH na fase gasosa e também na interface plasma-líquido^[35,54], como mostrado pelas equações 4, 5 e 6.





As figuras 22a e 22b mostram a influência da temperatura das soluções nas constantes cinéticas de ordem zero para as reações de degradação dos corantes.

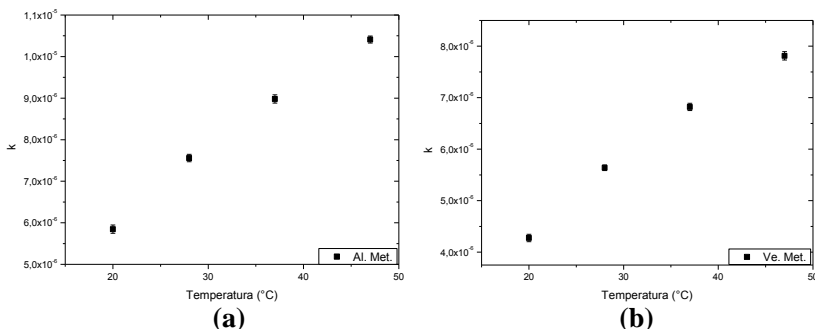


Figura 22: Influência da temperatura da solução sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[\text{C}] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$.

Com base nas figuras acima pode se ver que a temperatura influencia nas reações de degradação dos corantes, em que as constantes cinéticas em temperaturas mais altas são maiores do que aquelas em temperaturas mais baixas. Além do fato de que o aumento da temperatura favorece a formação de vapor de água que favorece a formação de radicais hidroxila, por exemplo, outro fator contribuinte é a diminuição da viscosidade da água como aumento da temperatura. Tal fator contribui para a mobilidade das moléculas do corante na reação com as espécies oxidantes. ^[55]

A dependência das velocidades de reação com a temperatura está na constante de velocidade. ^[55] Arrhenius expressou esta dependência em sua equação (30) na qual se pode calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura. A energia de ativação, energia mínima necessária para que a reação ocorra, pode ser calculada através da linearização da equação 30.

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (30)$$

Nesta equação, E_a , A , R e T correspondem à energia de ativação (J mol^{-1}), fator frequência (s^{-1}), constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e a temperatura absoluta (K), respectivamente. As figuras 23a e 23b apresentam os gráficos de $\ln(k)$ ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) versus $1/T$ (K^{-1}), na faixa de temperatura de 20 a 47°C , para a reação de degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila.

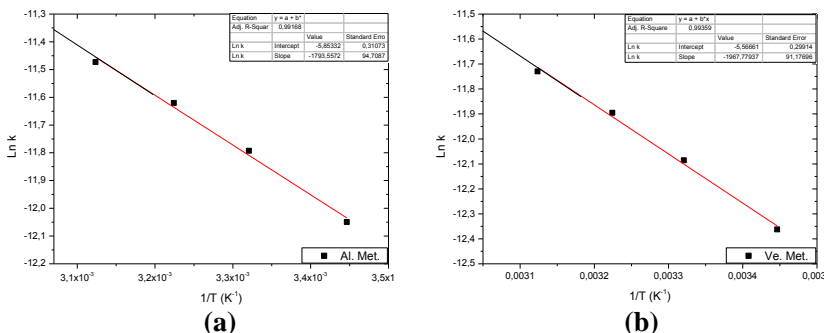


Figura 23: Gráficos de Arrhenius no intervalo de temperatura de 20 à 47°C para as reações de degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5 \text{ W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$.

Devido a relação linear obtida no gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$ pode-se dizer que esta reação apresenta comportamento de Arrhenius. [55] Através dos coeficientes angulares das retas obtidas nas figuras 23a e 23b, as energias de ativação (E_a) obtidas no reator de plasma frio para as degradações dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila foram de $14,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $16,36 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Estes valores são considerados baixos, estando próximos de reações orgânicas em fase líquida (15 kJ mol^{-1}). [55]

5.6.4 Degradação com Variação do pH da Solução

Neste estudo da influência do pH nas reações de degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila, os pHs das soluções foram mantidos constantes através do uso de tampões. Em todas as soluções a condutividade iônica foi mantida em 15 mS cm^{-1} . Através da figura 24, que mostra o perfil das soluções dos corantes sob tampão

quando expostas à descarga, pode-se notar que todas as soluções tampões mantiveram o efeito tamponante durante ação da descarga.

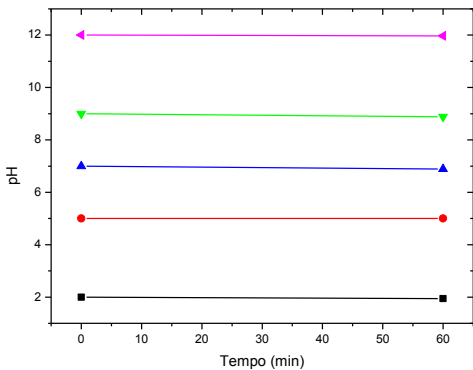


Figura 24: Perfil das soluções tampão sob ação da descarga. Condições: [] = 3,055 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, P = 35,5W, F_{N2} = 0,1 L min⁻¹, Gap = 10 mm, T = 28°C e k = 15mS cm⁻¹.

Os dados apresentados na figura 24 mostram que o efeito tamponante foi eficaz durante as reações de degradação. Dessa forma, foi estudada a influência do pH na reação de degradação dos corantes alaranjado e vermelho de metila. As figuras 25a e 25b apresentam o perfil cinético da reação de degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila quando em pH 2 e 12.

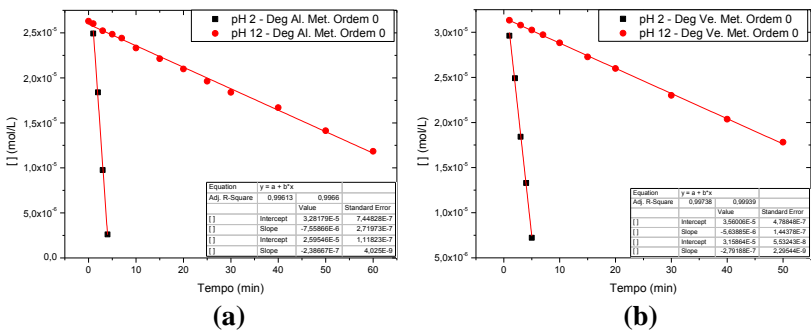


Figura 25: Perfis cinéticos das reações de degradação para os corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b) em pH 2 (símbolo preto) e pH 12 (símbolo vermelho). Condições: [] = 3,055 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, P = 35,5W, F_{N2} = 0,1 L min⁻¹, Gap = 10 mm, T = 28°C e k = 15mS cm⁻¹.

De acordo com as figuras 25a e 25b, é notável que o perfil cinético de ordem zero em relação aos corantes se mantém para as reações de degradação dos corantes em ambos os valores de pH. Entretanto, fica claro também, que o pH tem forte influência no valor das constantes cinéticas, sendo consideravelmente maior no caso de pH 2. O perfil cinético para a degradação de ambos os corantes em pH 12 foi o mesmo encontrado para os valores de pH igual a 5, 7 e 9. As figuras 26a e 26b mostram a influência do pH no valor das constantes cinéticas.

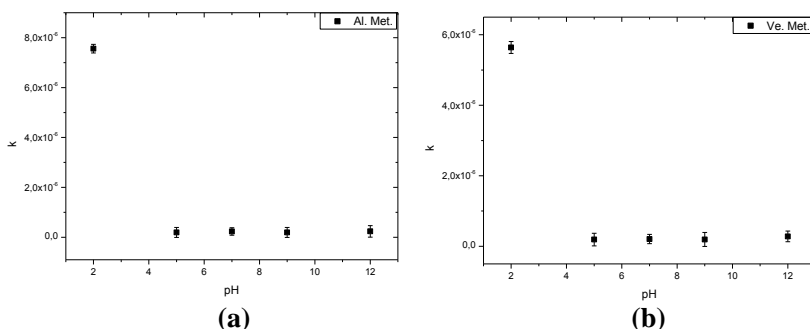


Figura 26: Influência dos diferentes valores do pH das soluções sobre a degradação dos corantes alaranjado de metila (a) e vermelho de metila (b). Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$.

De acordo com as figuras 26a e 26b, fica evidente que o pH da solução dos corantes influencia no valor das constantes cinéticas obtidas, sendo consideravelmente maior em pH ácido 2 do que nos outros valores (5, 7, 9 e 12).

Conforme reportado por Sato *et al* (2002) ^[56], processos oxidativos como o plasma frio são sensíveis ao pH. O reduzido valor das constantes cinéticas em soluções básicas deve-se à reação dos íons OH^- com os radicais $\bullet\text{OH}$, os quais são considerados os principais agentes de degradação. Tal diminuição da quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ contribui para a diminuição da eficiência do processo.

Entretanto, mesmo em pH levemente ácido, para o caso de tampão 5, e pH neutro, a degradação teve o mesmo perfil dos caso de pH básico. Esta ocorrência, que ainda carece de informação na literatura, pode estar relacionado com a mais eficiente formação de

espécies oxidantes quando em pH fortemente ácido, do que em pH levemente ácido ou básico; além de poder ter relação também com a estrutura química do corante.

5.8 Amarelo de Metila

O corante amarelo de metila foi escolhido juntamente com o alaranjado de metila e vermelho de metila pela semelhança das estruturas químicas. Com base nos dois últimos corantes, foi realizada a otimização do sistema, e com base nestas condições, foi realizado um comparativo entre as constantes cinéticas das reações de degradação dos três corantes nas seguintes condições: $[I] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$. A figura 27 apresenta o perfil cinético da reação de degradação do corante amarelo de metila.

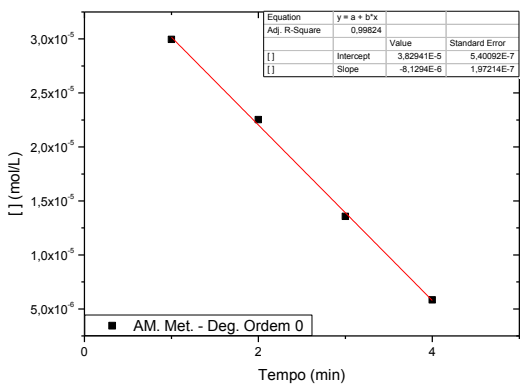


Figura 27: Perfil cinético da reação de degradação do corante amarelo de metila. Condições: $[I] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5\text{W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$.

Da mesma forma que para os corantes alaranjado e vermelho de metila, a reação de degradação do amarelo de metila adequou-se também à equação cinética de ordem zero em que a reação é considerada como independente da concentração do corante. A tabela 8 apresenta a comparação entre os valores das constantes cinéticas obtidas na degradação dos três corantes.

Tabela 8: Comparativo entre os valores das constantes cinéticas dos três corantes azo estudados sob as mesmas condições experimentais.

	Corantes		
	Al. Met.	Ve. Met.	Am. Met.
k (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	7,5521 x 10 ⁻⁶ (± 9,87 x 10 ⁻⁸)	5,6389 x 10 ⁻⁶ (± 5,47 x 10 ⁻⁸)	8,1294 x 10 ⁻⁶ (± 6,17 x 10 ⁻⁸)

De acordo com a tabela 8, os valores das constantes cinéticas de degradação seguem a seguinte ordem: k (amarelo de metila) > k (alaranjado de metila) > k (vermelho de metila). A proximidade no valor das constantes cinéticas para os três corantes deve-se à semelhança na estrutura química. O que os difere é a presença do grupo sulfonato para o alaranjado, do grupo carboxílico para o vermelho, e a ausência de um grupo funcional no amarelo de metila.

Em termos de estrutura química, pode-se aferir que esta ordem segue uma tendência do grupo funcional ligado no oposto ao que contém o grupo amino. No caso, o alaranjado de metila possui um grupo sulfônico (SO₃), fortemente retirador de elétrons [55], e que pode desfavorecer o ataque eletrofílico dos radicais •OH. O mesmo pode ser atribuído ao grupo carboxílico (COOH), no caso do vermelho de metila, porém em uma intensidade um pouco maior. Já no caso do amarelo de metila, a ausência de um grupo retirador não desfavorece o ataque eletrofílico de um radical •OH, o que favorece a reação ocorrer mais rapidamente. Na hipótese de haver um grupo doador de densidade eletrônica, seja por efeito mesomérico de ressonância ou por efeito indutivo, provavelmente o valor da constante cinética seria um pouco maior. Em suma, o perfil cinético encontrado para os três corantes da família azo foi o mesmo e diferindo no valor da constante cinética.

5.9 N,N dimetil-4-nitroanilina

O composto N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) trata-se de um sub produto da reação de degradação que é formado em comum para os três corantes estudados [39], figura 28. Este subproduto de degradação possui um espectro de absorção UV-Vis com máximo de absorção em 420 nm (figura 7b). Dessa forma, a sua formação e degradação pode ser acompanhada concomitantemente (ponto isosbético, figura 28) à degradação dos corantes azo.

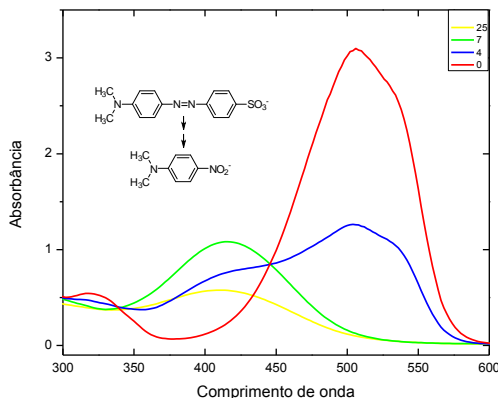


Figura 28: Espectro UV-Vis evidenciando o decaimento da absorbância do corante azo alaranjado de metila (505nm) e formação do subproduto NDMA (420nm).

Tal subproduto de degradação também já foi identificado por Moussa *et al* (2007) ^[39], o qual atribui sua formação à clivagem oxidativa da ligação azo. A formação do subproduto NDMA ocorreu em todos os experimentos de degradação realizados com os corantes alaranjado de metila e vermelho de metila. Por sua vez, este composto apresentou perfil cinético de formação de ordem zero, figura 29.

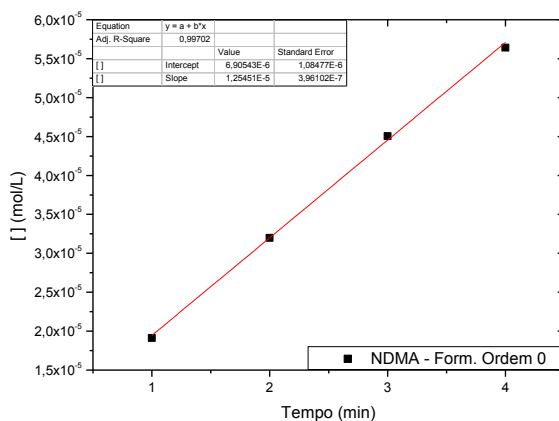


Figura 29: Perfil cinético da formação do subproduto NDMA. [Al. Met.] = $3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, P = 35,5W, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, Gap = 10 mm, T = 28°C, pH = 2 e $k = 15 \text{ mS cm}^{-1}$.

O perfil de formação apresentado na figura 29 foi o mesmo encontrado em todos os experimentos. Da mesma forma que para a degradação dos corantes azo, o tempo de indução para a formação da NDMA está em torno de 20 segundos. A formação da NDMA depende do corante azo de partida. Sua concentração alcança valor máximo, quando o corante azo atinge sua concentração mínima. A partir daí o espectro UV-Vis torna-se exclusivo da NDMA, figura 7b. A figura 30 mostra o perfil cinético da reação de degradação da NDMA.

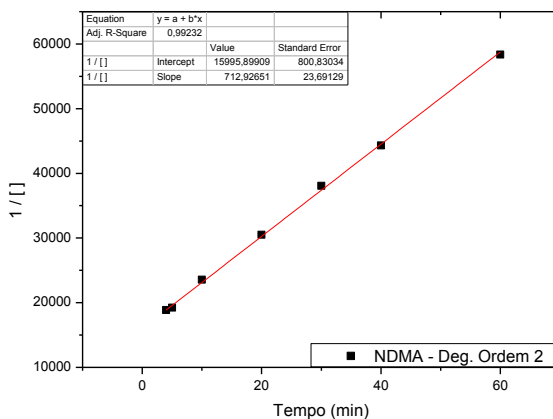


Figura 30: Perfil cinético da degradação do subproduto NDMA. Condições: $[Al. Met.] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 35,5W$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ C$, $pH = 2$ e $k = 15mS \text{ cm}^{-1}$.

Diferentemente dos corantes azo, o perfil cinético da reação de degradação da NDMA segue uma cinética de ordem dois, equação 31. À esta diferença no perfil cinético, atribui-se principalmente, a diferença nas estruturas químicas entre os dois compostos, em especial a ausência de uma ligação azo no caso da NDMA.

$$1/C_t = 1/C_o + kt \quad (31)$$

5.10 Efeito Pós Descarga

Uma consequência notável de expor, por exemplo, uma solução de corante à ação da descarga, é o recentemente observado fenômeno conhecido por “reação de pós descarga temporal” (RPDT). A RPDT

trata-se da degradação ocorrida quando a descarga geradora do plasma é desligada e esta solução do corante isolada do reator e de qualquer outra fonte de energia como agitação, luz, calor, etc.; por exemplo, armazenando a solução em um frasco selado, sob ausência de luz, e em repouso.

A degradação via RPDT difere do “fenômeno de pós descarga”. Esta última degradação ocorre quando a solução alvo permanece após a ação da descarga dentro do reator e em contato com as espécies gasosas formadas pela descarga. Dessa forma, parte das espécies secundárias fica em contato com a solução alvo.

Peróxido de hidrogênio e espécies derivadas do NO, são considerados reagentes chave para as reações de oxidação envolvidas na reação pós descarga temporal. Este efeito conhecido por reação de pós descarga temporal foi estudado no presente trabalho.

Dessa forma, um volume de 100 mL de água deionizada foi submetida à descarga por um intervalo de tempo de 15 minutos e então retirada do reator recebendo imediatamente uma alíquota de alaranjado de metila de concentração 1 g L^{-1} resultando na concentração final de corante de 10 mg L^{-1} . A figura 31 mostra a cinética da reação de degradação do corante azo alaranjado de metila.

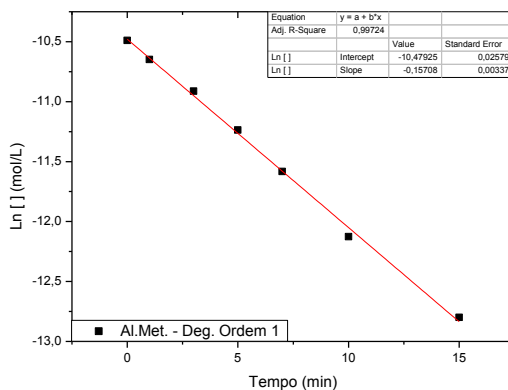


Figura 31: Perfil cinético da reação de degradação do corante alaranjado de metila sob efeito de RPDT. Condições experimentais: água deionizada ($\text{pH}_0 = 5,5$ e $k = 1,3 \text{ uS cm}^{-1}$), $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ e $T = 28^\circ\text{C}$. Volume de alaranjado de metila 1 g L^{-1} adicionado foi de 1 mL .

Diferentemente da reação de degradação com a descarga ativa sobre a solução alvo, o perfil cinético da reação de degradação pós descarga temporal do alaranjado de metila é de ordem um. O mesmo perfil cinético de ordem um (equação 32) foi encontrado em um dos trabalhos publicados por Moussa *et al* (2007).^[39]

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (32)$$

Este efeito de pós descarga temporal favorece a hipótese de que espécies formadas no plasma migram para a solução e se acumulam nessa fase onde residem estavelmente. Desse modo, suas propriedades oxidantes permitem degradar moléculas do corante mesmo após desligar a descarga.

Sob as mesmas condições experimentais, novos volumes de 100 mL de água deionizada foram submetidas em dois diferentes tempos à descarga, 30 e 45 minutos. O perfil cinético encontrado foi o mesmo da solução submetida por 15 minutos. A tabela 9 apresenta os tempos de meia vida (equação 33) para as degradações sob efeito de pós descarga em função dos diferentes tempos de ação da descarga.

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (33)$$

Tabela 9: Tempos de meia vida das reações de degradação sob o modo de pós descarga em função dos diferentes tempos de exposição à descarga.

	Tempo de exposição à descarga (min)		
	15	30	45
$t_{1/2}$ (min)	4,41	1,74	2,31

De acordo com a tabela 9 percebe-se que o menor tempo de meia vida corresponde ao 30 minutos de exposição à descarga. Este perfil assemelha-se ao perfil de concentração de H_2O_2 produzido quando a descarga é formada sob as mesmas condições experimentais. Quando sob atmosfera de N_2 , o H_2O_2 apresenta um máximo de concentração e logo em seguida sua concentração cai próximo de zero. Neste sentido, o aumento do tempo de meia vida quando a exposição à descarga aumenta de 30 a 45 minutos pode ser devido à degradação do H_2O_2 (figura 16), formando espécies de menor poder de oxidação, com consequente redução na constante de velocidade de degradação.

5.11 Subprodutos da Reação de Degradação do Alaranjado de Metila

Nesta parte do trabalho, realizou-se o estudo dos subprodutos oriundos da reação de degradação do alaranjado de metila por plasma frio quando gerado em três atmosferas distintas: nitrogênio, oxigênio e argônio.

A partir do instante em que a solução alvo do corante é exposta ao plasma frio, uma série de processos físicos (radiação UV, ondas de choque) e reações com elétrons de alta energia e espécies oxidantes ocorrem juntos e culminam na degradação do corante.

De acordo com os estudos de Huang *et al* (2010) ^[57], em que realizou-se a degradação de um corante tiazínico, a degradação ocorre de acordo com um mecanismo baseado na teoria da energia de dissociação das ligações (EDL), em que quanto menor a energia de dissociação da ligação, maior sua reatividade, sendo mais fácil rompê-la e assim formar uma nova ligação. A tabela 10 apresenta valores de energias de dissociação médias de ligações.

Tabela 10: Energias de dissociação médias de ligações químicas ^[55].

Ligação	EDL (kJ mol ⁻¹)	Ligação	EDL (kJ mol ⁻¹)
C-H	412	N-H	388
C-C	348	N-N	163
C=C	612	N=N	409
C≈C *	518	N=H	409
C≡C	837	N-O	210
C-O	360	N=O	630
C=O	743	O-H	463
C-N	305	O-O	157

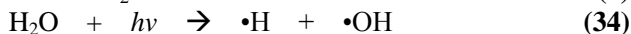
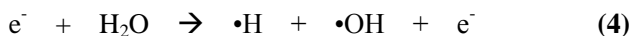
* No benzeno.

De acordo com a tabela 10 e com base no proposto por Huang *et al* (2010) ^[57], a ligação azo do alaranjado de metila apresenta um sítio ativo para uma clivagem oxidativa frente à sua baixa energia de ligação, quando comparada à energia da ligação de carbono dupla do anel aromático. Entretanto, além de considerar as energias das ligações deve-se considerar também a reatividade eletrônica da molécula frente ao ataque eletrofílico dos radicais •OH, que são considerados os principais agentes de degradação.

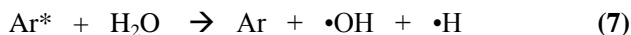
O caráter retirador de elétrons do grupo sulfonato (SO_3), o qual é caracterizado como um grupo desativador diretor meta ^[55], diminui a reatividade do anel a que está ligado frente a um ataque eletrofílico do radical $\bullet\text{OH}$. Assim, a probabilidade de reação neste anel é diminuída, ainda que exista a possibilidade de ocorrer reação na posição meta. Por sua vez esta posição não recebe a carga parcial positiva durante a ressonância do anel.

Por outro lado, o grupo amino ligado ao outro anel apresenta um caráter doador de densidade eletrônica, sendo caracterizado como um ativador diretor orto e para. ^[55] Este grupo ativa anel o qual está ligado frente a um ataque eletrofílico. Dessa forma, na ocorrência de um ataque por radical $\bullet\text{OH}$ à molécula do alaranjado de metila, o anel mais propício a ataque seria o ligado ao grupamento amino, uma vez que é maior a densidade eletrônica. Em relação à posição do ataque, a posição *para* fica desfavorecida devido as quatro ligações já formadas do carbono *para*; assim apesar do impedimento estérico do grupo amino, a posição orto é a preferencial frente ao ataque eletrofílico do radical $\bullet\text{OH}$, que é considerado o principal agente de degradação.

Além da dissociação homolítica da água por impacto de elétrons ^[40] e por dissociação fotoquímica ^[58] (equações 4 e 34, respectivamente), uma contribuição na produção de radicais $\bullet\text{OH}$ é proveniente das reações dos gases de alimentação em estados excitados com as moléculas de água.



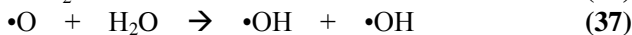
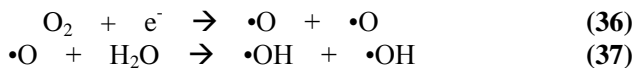
Conforme reportado por Hibert *et al* (1999) ^[59], quando em atmosfera de argônio, radicais $\bullet\text{OH}$ podem ser formados pela dissociação homolítica de moléculas de água pela colisão com átomos de argônio excitados, equação 7.



Já quando a descarga é formada em atmosfera de nitrogênio, moléculas de N_2 excitadas podem promover a dissociação de moléculas de água formando também radicais $\bullet\text{OH}$ ^[60], equação 35.

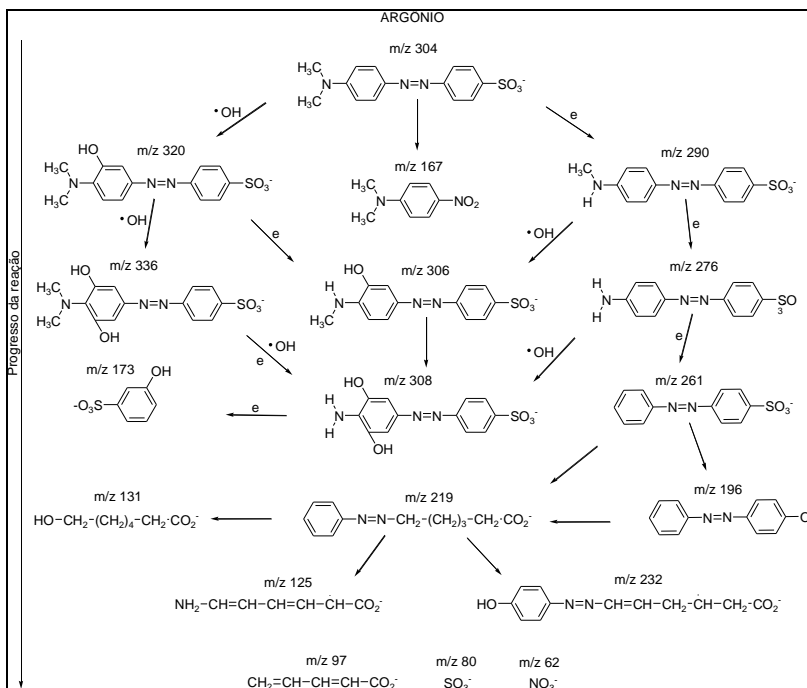


Da mesma forma, quando a descarga é formada em atmosfera de oxigênio, radicais •OH podem ser formados pela reação de moléculas de água com oxigênio atômico, equações 36 e 37.



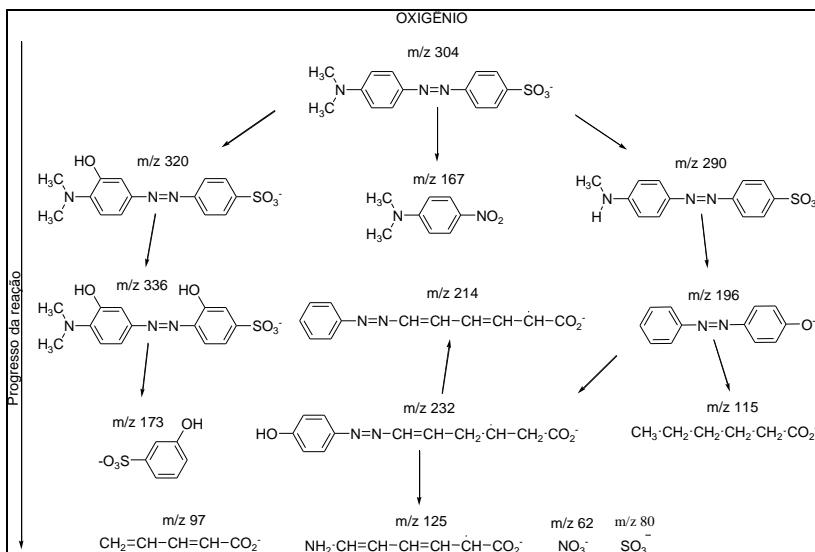
Estes radicais •OH são considerados as principais espécies de degradação. Por sua vez, possuem caráter eletrofílico, e são preferencialmente inseridos nos sítios de maior densidade eletrônica, como o anel benzênico, respeitando o efeito diretor dos grupos funcionais presentes.

Nesse contexto, são propostos esquemas de degradação por plasma frio em atmosferas de nitrogênio, oxigênio e argônio. Estes esquemas evidenciam uma série de produtos identificados através da espectrometria de massas com ionização eletronspray (ESI-MS), (anexo 8.1). Parte destas espécies também foi reportada por outros pesquisadores em trabalhos semelhantes. ^[39, 45, 61-66] No esquema 1 é apresentado um possível caminho de degradação ocorrido em atmosfera de argônio.



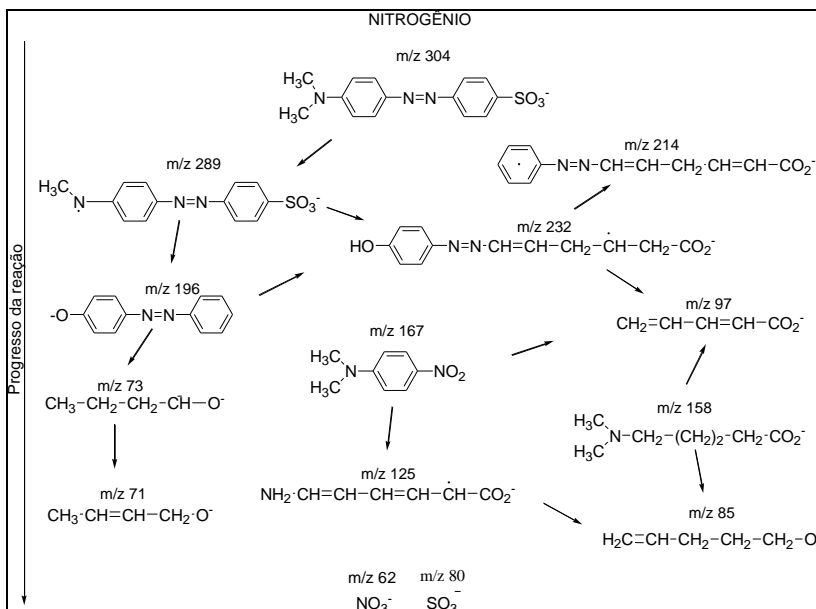
Esquema 1: Possível caminho da reação de degradação do alaranjado de metila em atmosfera de argônio evidenciando subprodutos de degradação identificados por espectrometria de massas com ionização por electrospray. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4 \text{ W}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ \text{C}$, $pH_0 = 5,5$ e $k_0 = 7,3 \text{ uS cm}^{-1}$.

Neste esquema apresentado, percebe-se uma característica peculiar do plasma frio formado em atmosfera de argônio: um grande número de reações envolvendo impacto de elétrons de alta energia. Como exemplos deste tipo de reações estão as espécies de razão massa carga (m/z) 306, 308, 290, 276, 261, 173. Espécies estas que são oriundas da quebra de ligações com maior capacidade de estabilizar o radical formado pelo impacto com elétrons de alta energia. Outro possível caminho de degradação, quando o alaranjado de metila é degradado em atmosfera de O_2 , é apresentado no esquema 2.



Esquema 2: Possível caminho da reação de degradação do alaranjado de metila em atmosfera de oxigênio evidenciando subprodutos de degradação identificados por espectrometria de massas com ionização por electrospray. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4 \text{ W}$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ \text{C}$, $\text{pH}_0 = 5,5$ e $k_0 = 7,3 \text{ uS cm}^{-1}$.

Na sequência, o esquema 3 apresenta um possível caminho de degradação do alaranjado de metila quando a reação ocorre em atmosfera de N₂.



Esquema 3: Possível caminho da reação de degradação do alaranjado de metila em atmosfera de oxigênio evidenciando subprodutos de degradação identificados por espectrometria de massas com ionização por eletrospray. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4W$, $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^\circ C$, $pH_0 = 5,5$ e $k_0 = 7,3 \text{ uS cm}^{-1}$.

Os esquemas de degradação referentes a O_2 e N_2 apresentam subprodutos em comum com a degradação em atmosfera de argônio, exceto que não foi significativa a presença de espécies provenientes do impacto com elétrons de alta energia. Isto pode estar relacionado a uma menor quantidade de elétrons nas descargas geradas em O_2 e N_2 ; o que tem relação com o grau de ionização dos gases.

Quando iniciada a descarga, uma avalanche primária de elétrons é formada em função da corrente elétrica aplicada ao reator de plasma. Esta, por sua vez, deveria ser semelhante nos três casos estudados, uma vez ter sido igual para os três experimentos, 26,34 mA. Entretanto, as diferentes atmosferas gasosas interferem na disponibilidade das reações provenientes de elétrons de alta energia.

Quando em atmosfera de N_2 e O_2 elétrons podem ser tanto consumidos, por exemplo, na formação de ânions de O_2 e N_2 , devido ao caráter eletronegativo; como também na dissociação destas moléculas diatômicas. Já no caso de atmosfera de Ar, os elétrons participam

majoritariamente na formação de cátions de argônio, uma vez que é menor seu potencial de ionização frente ao O_2 e ao N_2 , produzindo ainda elétrons secundários.

Entretanto, muitas espécies são comuns para os três gases estudados. Para os três casos percebe-se a formação do subproduto NDMA (m/z 167) e outras espécies provenientes de sua degradação como m/z 125, m/z 97, por exemplo. Além disso, os subprodutos seguem o esquema de mineralização proposta por vários pesquisadores.^[45, 57, 61-66] A degradação segue a tendência de formação de espécies menores, em especial íons inorgânicos como NO_3^- , SO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e ácidos orgânicos.^[45, 57, 61-66]

5.12 Remoção de Carbono Orgânico Total, Produção de Carbono Inorgânico Total e Produção de Nitrogênio Total na Reação de Degradação

O percentual de remoção de carbono orgânico total é um dos parâmetros utilizados para monitorar a mineralização de compostos orgânicos.^[67-75] Entretanto, a análise da redução de carbono orgânico total fornece uma estimativa do funcionamento do processo de degradação, mas não informa o real grau do decaimento da contaminação do poluente. A figura 32 apresenta a porcentagem de remoção de carbono orgânico total em função dos gases de trabalho durante o processo de degradação de um dos corantes estudados, o alaranjado de metila.

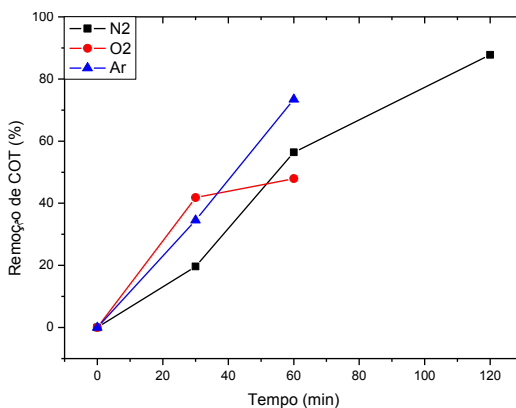


Figura 32: Porcentagem de remoção de carbono orgânico total em função de diferentes gases: nitrogênio, oxigênio e argônio para a

degradação do alaranjado de metila. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$.

De acordo com a figura 32, pode se perceber que o conteúdo de carbono orgânico total (COT) diminui com o aumento do tempo de tratamento, o que indica que o carbono orgânico degradado se converteu em CO_2 e carbono inorgânico em solução, como o íon CO_3^{2-} . Já o conteúdo restante pode ter sido convertido em compostos de carbono menos poluentes do que o inicial. A figura 33 apresenta a quantidade de carbono inorgânico produzido em solução em função dos gases de trabalho durante a degradação de um dos corantes de estudo, o alaranjado de metila.

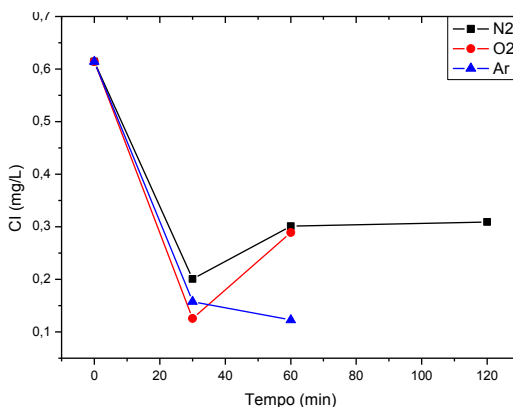


Figura 33: Análise de carbono inorgânico em solução em função dos gases nitrogênio, oxigênio e argônio para a degradação do alaranjado de metila. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$.

Complementando o resultado de porcentagem de remoção de carbono orgânico total, a produção de carbono inorgânico mostra que a maior parte do carbono orgânico removida foi convertida para CO_2 , uma vez que é pequena a quantidade de carbono inorgânico na solução. A presença de carbono inorgânico em solução pode ser devido a presença de íons CO_3^{2-} e eventuais íons presentes junto ao corante (contaminação). O decréscimo na quantidade de carbono inorgânico pode ser atribuído à oxidação destes íons e de CO_3^{2-} a CO_2 . Na figura 34 é apresentada a análise de nitrogênio total em solução.

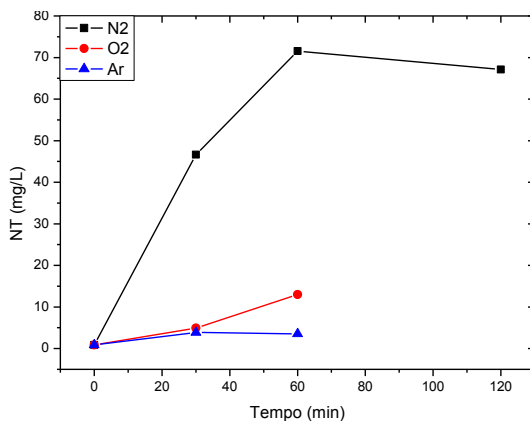


Figura 34: Análise de nitrogênio total em solução em função dos gases nitrogênio, oxigênio e argônio para a degradação do alaranjado de metila. Condições: $[] = 3,055 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 95,4\text{W}$, $F_{\text{Gás}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$ e $k = 15\text{mS cm}^{-1}$.

Além da eventual pequena presença de nitrogênio dissolvido na solução aquosa, a considerável fonte de nitrogênio é oriunda da molécula do corante. Dessa forma, deveria ocorrer uma leve diminuição do teor de nitrogênio devido à formação de algum óxido gasoso. No entanto, o ocorrido foi um leve aumento com máximo de $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ e 13 mg L^{-1} para o argônio e para o oxigênio respectivamente. Tal aumento pode ser atribuído à formação de nitrato oriundo de moléculas de gás N_2 possivelmente solubilizadas na solução, e também da oxidação de gás N_2 presente como contaminação nos cilindros dos gases de trabalho que são de menos de 2 e 3 ppm para o oxigênio e argônio respectivamente.

No caso da degradação em atmosfera de nitrogênio, o elevado teor de nitrogênio total em solução é devido à forte produção de NO_3^- , o que está em conformidade com o identificado em sua determinação por cromatografia de troca iônica.

6.0 CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Considerando-se os objetivos propostos para este trabalho e analisando-se os resultados obtidos, algumas considerações finais podem ser feitas frente ao estudo realizado:

- O estudo da influência dos parâmetros operacionais permitiu concluir que as constantes cinéticas para a degradação dos corantes alaranjado de metila e vermelho de metila aumentam quanto maior for a temperatura da solução e a potência elétrica aplicada; foram maiores em pH 2 e apresentaram um *gap* de descarga ótimo de 10 mm.
- O perfil cinético, realizado junto ao estudo da influência dos parâmetros operacionais, foi de ordem zero para os três corantes azo estudados.
- O valor das constantes cinéticas seguiu a seguinte ordem: k (amarelo de metila) $>$ k (alaranjado de metila) $>$ k (vermelho de metila).
- O subproduto de degradação N,N dimetil-4-nitroanilina foi em comum formado na degradação dos três corantes azo. Seu perfil cinético de formação e degradação foram de ordem zero e ordem 2, respectivamente.
- A produção de espécies iônicas, decaimento de pH bem como a produção de H_2O_2 foram fortemente influenciados pelos gases de trabalho (N_2 , O_2 e Ar). A produção iônica e o decaimento do pH foram mais acentuados quando N_2 foi utilizado, o que se deve à formação dos íons NO_2^- e NO_3^- . A produção de peróxido de hidrogênio no reator foi maior quando O_2 foi utilizado como gás de trabalho.
- O efeito de pós descarga evidenciou a presença de estáveis espécies oxidantes em fase aquosa após o desligamento da descarga. Foi observado para a degradação um tempo ótimo de 30 minutos e um perfil cinético de ordem um.

- Os subprodutos de degradação identificados, também são influenciados pelos gases de trabalho, e mostraram que compostos orgânicos cada vez menores são formados junto a ácidos orgânicos de cadeia pequena e íons inorgânicos.
- As análises de carbono orgânico total permitiram concluir que parte da matéria orgânica presente no reator é eliminada, sendo provavelmente convertida em CO_2 e H_2O . A maior remoção do carbono orgânico total ocorreu quando Ar foi utilizado como gás de trabalho.
- Em suma, com a execução deste trabalho, pode-se ver o plasma frio de descarga corona como uma ferramenta promissora no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos. Os resultados desse trabalho resultaram em outras atividades que continuam sendo objeto de pesquisa em nosso grupo. Novos tipos de reatores vêm sendo empregados e com outras finalidades além da degradação de compostos orgânicos. Análises dos gases de degradação e o efeito de pós descarga são temas que ainda serão objetos de pesquisas futuras.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAMEED, B. H.; AKPAN, U. G.; Parameters affectins the photocatalytic of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**. v.170, p. 520 - 529, 2009.
2. SUGIARTO, A. T.; ITOA, S.; OHSHIMA, T.; SATO, M.; SKALNY, J. D.; Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. **Journal of Electrostatics**. v. 58, p. 135 – 145, 2003.
3. KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 49(1), p. 1 – 14, 2004.
4. SHEN, Y.; LEI, L.; ZHANG, X.; ZHOU, M.; ZHANG, Y. Improvement of diagnostic techniques and electrical circuit in azo dye degradation by high voltage electrical discharge. **Energy Conversion and Management**. v. 49, p. 2254 – 2263, 2008.
5. MAGUREANU, M.; PIROI, D.; GHERENDI, F.; MANDACHE, N. B.; PARVULESCU, V. Decomposition of Methylene Blue in Water by Corona Discharges. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. v. 28, p. 677 – 688, 2008.
6. STARÁ, Z.; KRCMA, F.; NEJEZCHLEB, M.; SKALNY, J. D. Organic dye decomposition by DC diaphragm discharge in water: Effect of solution properties on dye removal. **Desalination**. v. 239, p. 283 – 294, 2009.

7. PAWLAT, J.; HENSEL, K.; IHARA, S. Decomposition of Humic Acid and Methylene Blue by Electric Discharge in Foam. **Acta Physica Slovaca**. v. 55 (5), p. 479 - 485, 2005.
8. WANG, Z.; XU, D.; CHEN, Y.; HAO, C.; ZHANG, X. Plasma Decoloration of Dye Using Dielectric Barrier Discharges with Earthed Spraying Water Electrodes. **Journal of Electrostatics**. v. 66, p. 476 - 481, 2008.
9. LOCKE, B. R.; SATO, M.; SUNK, P.; HOFFMANN, M. R.; CHANG, J. S.; Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemical Research**. v. 45, p. 882 - 905, 2006.
10. MALIK, M. A.; REHMAN, U.; GHAFAR, A.; AHMED, K. Synergistic Effect of Pulsed Corona Discharges and Ozonation on Decolorization of Methylene Blue in Water. **Plasma Sources Science and Technology**. v. 11, p. 236 - 240, 2002.
11. CHEN, Y. C. A. New Discharge Reactor with Water-Gas Mixing for Methyl Orange Removal; In: 6th ISNTPT. **Livro de Resumos**. 2008.
12. BENETOLI, L. O. B.; SILVA, C. A.; CADORIN, B. M.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Aplicação de Descarga Corona na Degradação de Azul de Metileno em Meio Aquoso. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 16, 2008, Blumenau. **Livro de resumos**, Blumenau: 2008. Fq. 019.

13. BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; DEBACHER, N. A. Efeito do Gap de Descarga na Velocidade de Degradação do Azul de Metileno por Plasma Frio. In: XVII Encontro de Química da Região Sul, 17, 2009, Rio Grande. **Livro de resumos**, Rio Grande: 2009. Fq. 689.
14. FRIDMAN, ALEXANDER. Plasma Chemistry, **Cambridge University Press**, New York, 2008.
15. CLAIRE, T.; CHRISTELLE, T.; PASCAL, T.; JEAN, D.; PHILIPPE L. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 61, p. 2 - 30, 2006.
16. CONRADS, H.; SCHMIDT. M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**. v. 9, p. 441 – 454, 2000.
17. LIU, C. J.; XU, G. H.; WANG, T. Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization. **Fuel Processing Technology**. v. 58, p. 119 – 34, 1999.
18. ISTADI, N. A. S. A. Co-generation of synthesis gas and C₂C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. **Fuel**. v. 85, p. 577 – 592, 2006.
19. CALDWELL, T. A.; LE, H.; LOBBAN, L. L.; MALLINSON, R. G. Partial Oxidation of Methane to Form Synthesis Gas in a Tubular AC Plasma Reactor. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 136, p. 265 – 70, 2001.

20. ZOU, J. J.; ZHANG, Y.; LIU, C. J.; LI, Y.; ELIASSON, B. Starch-Enhanced Synthesis of Oxygenates from Methane and Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharges. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. v. 23, p. 69 – 82, 2003.
21. LARKIN, D. W.; ZHOU, L.; LOBBAN, L. L.; MALLINSON, R. G. Product Selectivity Control and Organic Oxygenate Pathways from Partial Oxidation of Methane in a Silent Electric Discharge Reactor. **Industrial & Engineering Chemical Research**. v. 40, p. 5496 – 5506, 2001.
22. LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, **Wiley**, New York, 1994.
23. KOGELSCHATZ, U.; Dielectric-Barrier Discharges: their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. v. 23, p. 1 – 46, 2003.
24. BIAN, W.; ZHOU, M.; LEI, L. Formation of active species and by-products in water by pulsed high-voltage discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. v. 27, p. 337 – 348, 2007.
25. ABDELMALEK, F.; GHEZZAR, M. R.; BELHADJ, M.; BENDERDOUCHE, N.; ADDOU, A. Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO₂ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**. v. 164, p. 1266 – 1274, 2009.

26. FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 38, p. 1 – 24, 2005.
27. ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**. v. 69, p., 303 – 317, 1999.
28. AZEVEDO, E. B.; VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**. v. 31 (6). p. 1353 – 1358, 2008.
29. CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**. v. 38, p. 2918 – 2926, 2004.
30. GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H.; The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science and Engineering**. v. 9, p. 335 – 342, 1987.
31. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**. v. 93, p. 671 – 698, 1993.
32. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C.; Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**. v. 30 (2), 400 – 408, 2007.

33. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R. B.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**. v. 32 (1), p. 188 - 197, 2009.
34. FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**. v. 30, p. 953 – 971, 2004.
35. LUKES, P.; LOCKE, B. R.; Plasmachemical Oxidation Processes in a Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 38, p. 4074 – 4081, 2005.
36. VAN VELDHUIZEN, E. M. Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications, **Nova Science**, New York, 2000.
37. PEYROUS, R. The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air – A Numerical Simulation – Part I : Oxygen. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**. v. 12 (1), p. 19 – 40, 1990.
38. LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, **CRC Press**, Florida, 1997.
39. MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; KAMGANG-YOUBI, G.; BRISSET, J-P. Postdischarge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye. **IEEE Transactions on plasma science**. v. 35, 444 – 453, 2007.

40. BRISSET, J. L.; MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; HNATIUC, E.; HNATIUC, B.; YUBI, G. K.; HERRY, J. M.; NATALI, M.; BELLON-FONTAINE, M. N. Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 47 (16), p. 5761 – 5781, 2008.
41. ALHASSANI, H. A.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Efficient microbial degradation of Toluidine Blue dye by *Brevibacillus* sp. **Dyes and Pigments**. v. 75, p. 395 - 400, 2006.
42. LIDE, D. R.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. **Taylor and Francis**, Florida, 2007.
43. OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**. v. 24, p. 188 – 190, 2001.
44. MORITA, T. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, **Edgar Blucher**, São Paulo, 2007.
45. OKTE, A. N.; YILMAZ, O. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 85, p. 92 – 102, 2008.
46. MOK, Y.S.; KOH, D.J.; KIM, K.T.; NAM, I.S. Non thermal plasma-enhanced catalytic removal of nitrogen oxides over V₂O₅/TiO₂

and $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 2960 – 2967, 2003.

47. PARK, H.; RYU, S. Inorganic species formation in a discharged water generating system. **Journal of Electrostatics**. v. 67, p. 723 – 729, 2009.

48. FENG, J.; ZHENG, Z.; SUN, Y.; LUAN, J.; WANG, Z.; WANG, L.; FENG, J. Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**. v. 154, p. 1081–1089, 2008.

49. LEI, L.; ZHANG, Y.; ZHOU, M.; HAO, X. Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas-liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with or nitrogen bubbling. **Chemosphere**. v. 67, p. 702 – 711, 2007.

50. LOCKE, B. R.; BURLICA, R.; KIRKPATRICK, M. J. Formation of reactive species in glidinc arc discharges with liquid water. **Journal of electrostatics**. v. 64, p. 35 – 43, 2006.

51. LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, **Wiley**, New York, 1994.

52. B. RIPPE, M. LECUILLER, A.M. KOULKES-PUJO. Reactions d'oxydoreductiondes solutions aqueuses par les especes chimiques creeeslors d'une decharge couronne negative II. Systeme $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. **Journal of Chemical Physics**. v. 9, p. 1185 – 1190, 1974.

53. BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; POSTIGLIONE, C. S.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Effect of temperature on methylene blue Decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 22, p1669 – 1768, 2011.
54. PARK, J. Y.; KOSTYUK, P. V.; HAN, S. B.; KIM, J. S.; VU, C. N.; LEE, H. W.; Study on optical emission analysis of ac air-water discharges under He, Ar and N₂ environments. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 39, p. 3805 – 3813, 2006.
55. ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química, **Bookman**, Porto Alegre, 2006.
56. SATO, M.; SUGIARTO, A. T.; OHSHIMA, T. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water. **Thin solid films**. v. 407, p. 174 – 178, 2002.
57. HUANG, F.; CHEN, L.; WANG, H.; YAN, Z. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. **Chemical Engineering Journal**. v. 162, p. 250 – 256, 2010.
58. KOSTYUK, P. V.; PARK, J. Y.; HAN, S. B.; PARK, H. S. Effect of Ni and TiO₂ on hydrogen generation from aqueous solution with non-thermal plasma. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 41, 095202, 2008.
59. HIBERT, C.; GAURAND, I.; MOTRET, O.; POUVESLE, J. M. [OH(X)] Measurements by Resonant Absorption Spectroscopy in a

Pulsed Dielectric Barrier Discharge. **Journal of Applied Physics**. v. 85 (10), p. 7070 – 7075, 1999.

60. LUKES, P.; LOCKE, B. R.; Degradation of Phenol in a Hybrid Series Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 38 (22), p. 4074 – 4081, 2005.

61. BAIOCCHI, C.; BRUSSINO, M. C.; PRAMAURO, E.; PREVOT, A. B.; PALMISANO, L.; MARCÌ, G. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**. v. 214, p. 247 – 256, 2002.

62. JIANYING, G.; WEIMIN, C. Degradation of methyl orange in water by contact glow discharge electrolysis. **Plasma Science and Technology**. v. 9 p. 190 – 193, 2007.

63. MAGUREANU, M.; MANDACHE, N. B.; PARVULESCU, V. I. Degradation of organic dyes in water by electrical discharges. **Plasma Chemical and Plasma Process**. v. 27, p. 589 – 598, 2007.

64. GONG, J.; WANG, J.; XIE, W.; CAI, W. Enhanced degradation of aqueous methyl orange by contact glow discharge electrolysis using Fe^{2+} as catalyst. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 38, p. 1749 – 1755, 2008.

65. DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; REDDY, K. M.; MUNIKRISHNAPPA, C. Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced fenton process using zero valent metallic iron:

Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**. v. 164, p. 459 – 467, 2009.

66. CHEN, T.; ZHENG, Y.; LIN, J.; CHEN, G. Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using AgZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**. v. 19, p. 997 – 1003, 2008.

67. TAKAHASHI, K.; SASAKI, Y.; MUKAIGAW S.; TAKAKI, K.; FUJIWARA, T.; SATTA, N. Purification of High-Conductivity Water Using gas-liquid phase discharge reactor. **IEEE Transactions on Plasma Science**. v. 38 (10), p. 2694 – 2700, 2010.

68 NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN V., Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. **Chemosphere**. v. 46, p. 1173 – 1181, 2002.

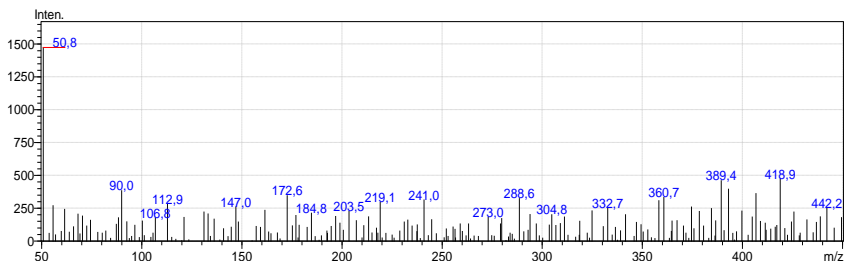
69. ZHAO, J.; ZHANG, F.; SHEN, T.; HIDAKA, H.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 15, p. 147 – 156, 1998.

70. MURUGESAN, V.; SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M. V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 77, p. 65 – 82, 2003.

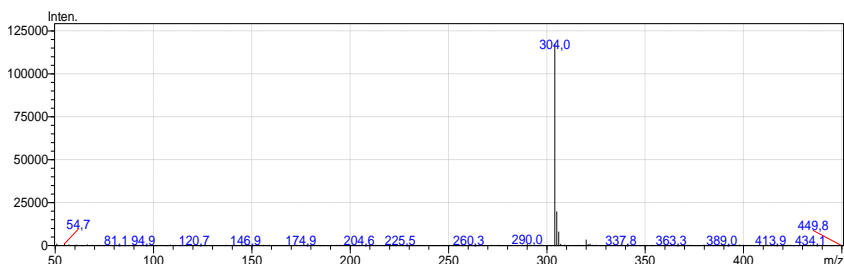
71. SO, C.M.; CHENG, M.Y.; YU, J.C.; WONG, P.K. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. **Chemosphere**. v. 46, p. 905 – 912, 2002.
72. TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**. v. 34, p. 327 – 333, 2000.
73. LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELAOU, E.; GUILLARD, G.; HERMANN, J.M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 39, p. 75 – 90, 2002.
74. HU, C.; YU, J.C.; HAO, Z.; WONG, P.K. Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 42, p. 47 – 55, 2003.
75. CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**. v. 39, p. 2107 – 2115, 1999.

8.0 ANEXOS

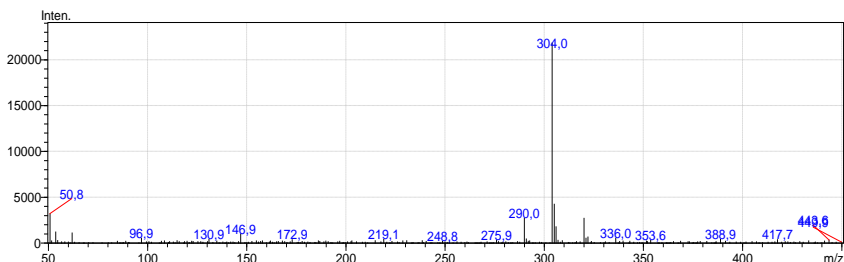
8.1 Espectros de Massa com Ionização por Eletronspray – Modo Negativo



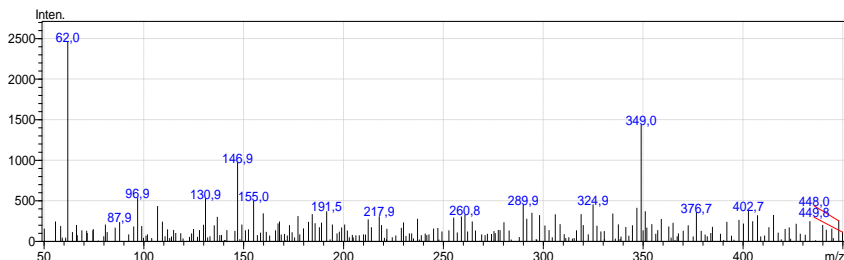
Anexo 1: Espectro de massa de água utilizada para preparar as soluções dos corantes.



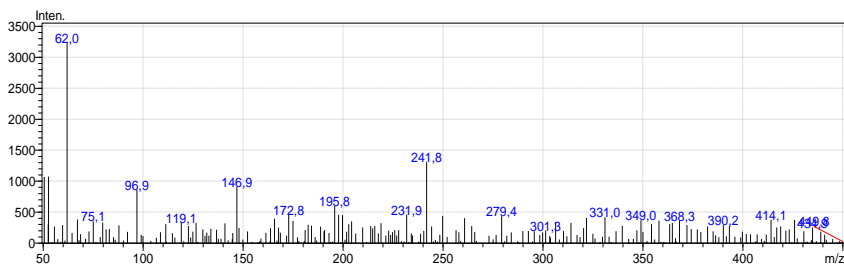
Anexo 2: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila sem exposição ao plasma de Ar (0 minutos).



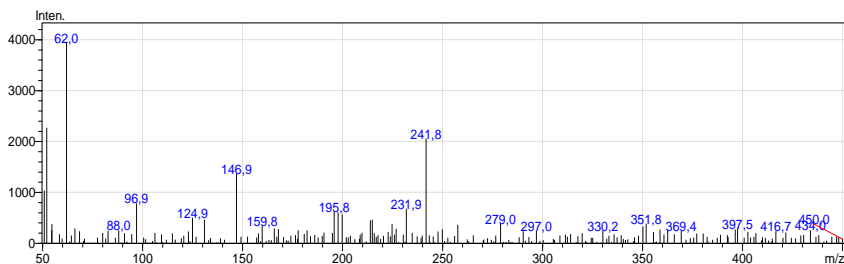
Anexo 3: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 15 minutos ao plasma de argônio.



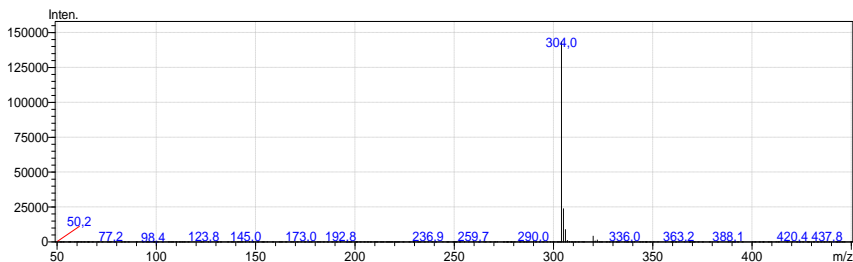
Anexo 4: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 30 minutos ao plasma de argônio.



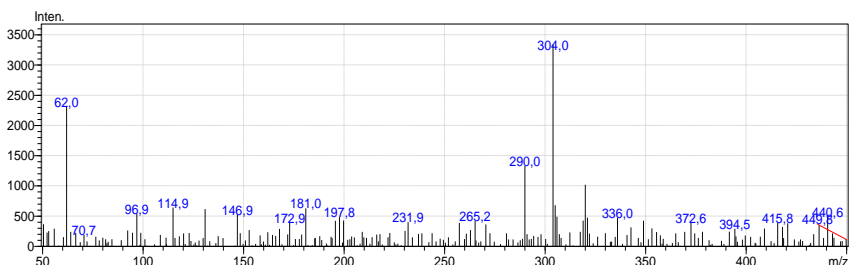
Anexo 5: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 45 minutos ao plasma de argônio.



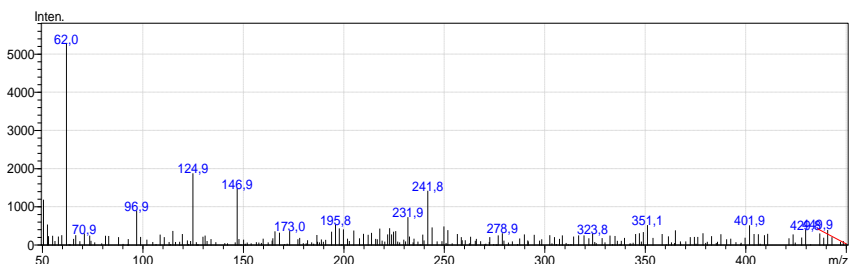
Anexo 6: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 60 minutos ao plasma de argônio.



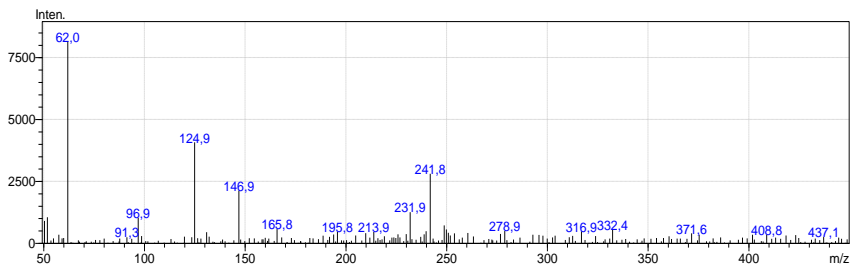
Anexo 7: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila sem exposição ao plasma de oxigênio (0 minuto).



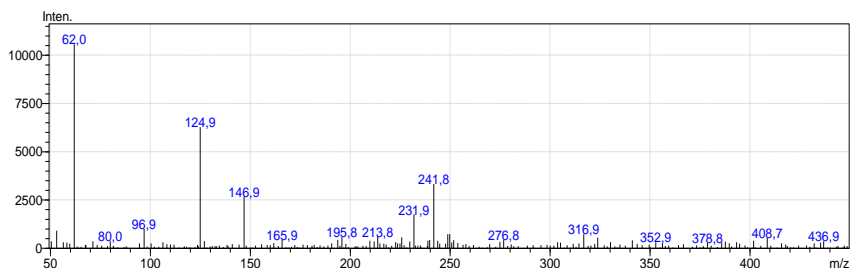
Anexo 8: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 15 minutos ao plasma de oxigênio.



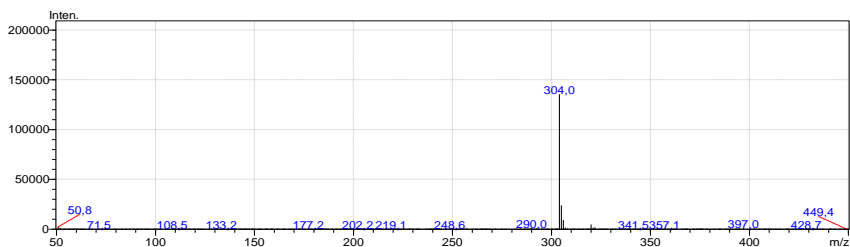
Anexo 9: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 30 minutos ao plasma de oxigênio.



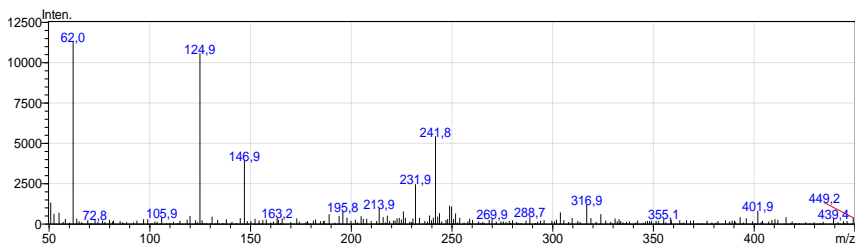
Anexo 10: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 45 minutos ao plasma de oxigênio.



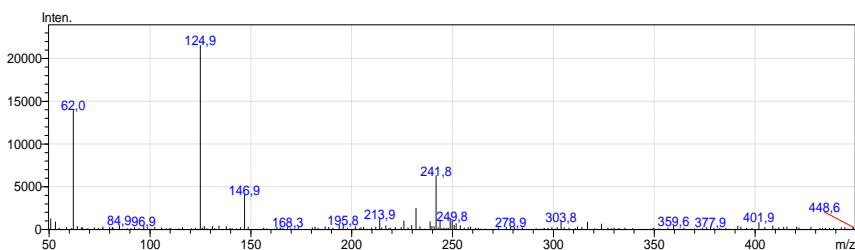
Anexo 11: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 60 minutos ao plasma de oxigênio.



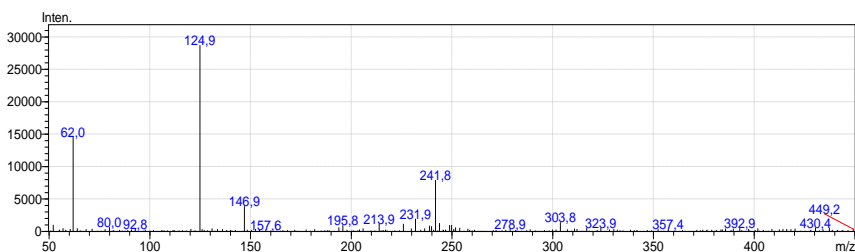
Anexo 12: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila sem exposição ao plasma de nitrogênio (0 minuto).



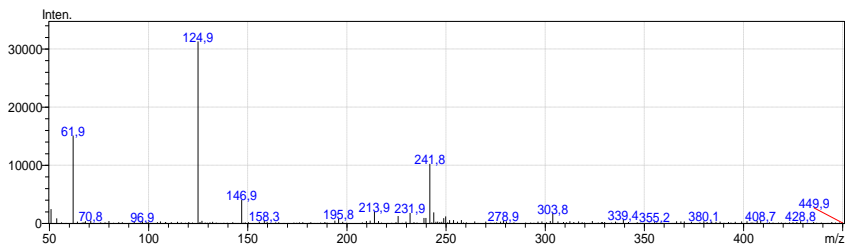
Anexo 13: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 15 minutos ao plasma de nitrogênio.



Anexo 14: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 30 minutos ao plasma de nitrogênio.

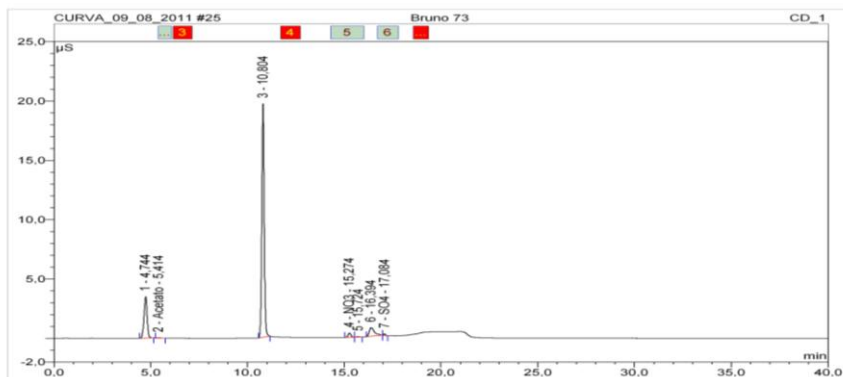


Anexo 15: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 45 minutos ao plasma de nitrogênio.



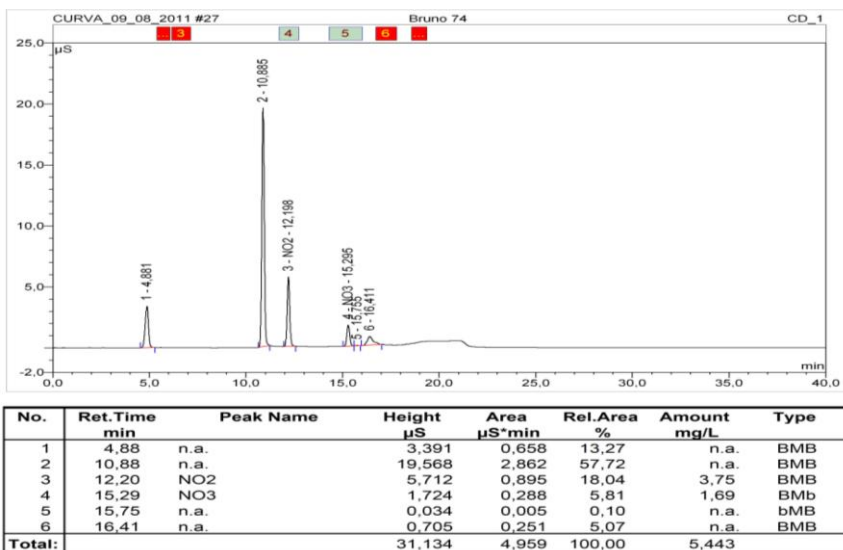
Anexo 16: Espectro de massa da solução de alaranjado de metila exposta por 60 minutos ao plasma de nitrogênio.

8.2 Cromatogramas da Determinação de NO_2^- e NO_3^-

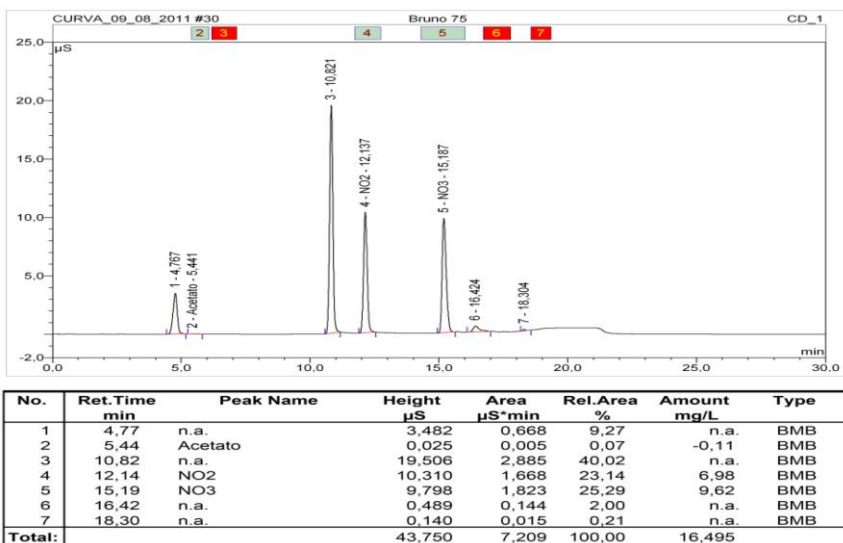


No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel.Area %	Amount mg/L	Type
1	4,74	n.a.	3,482	0,660	16,95	n.a.	BMB
2	5,41	Acetato	0,026	0,005	0,13	-0,11	BMB
3	10,80	n.a.	19,676	2,918	74,88	n.a.	BMB
4	15,27	NO3	0,368	0,062	1,58	0,52	BMB
5	15,72	n.a.	0,038	0,006	0,16	n.a.	bMB
6	16,39	n.a.	0,732	0,232	5,94	n.a.	BMB
7	17,08	SO4	0,143	0,014	0,36	0,21	bMB
Total:			24,466	3,898	100,00	0,618	

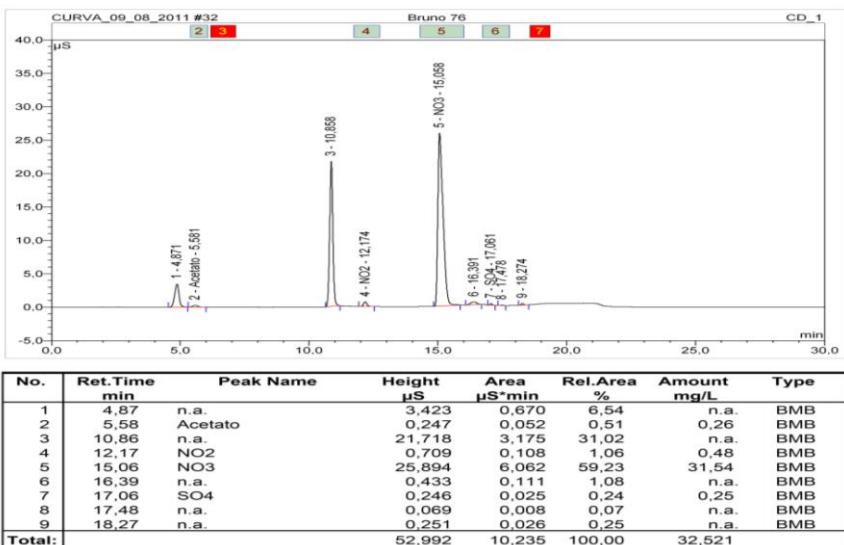
Anexo 17: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água sem ação do plasma (0 minuto).



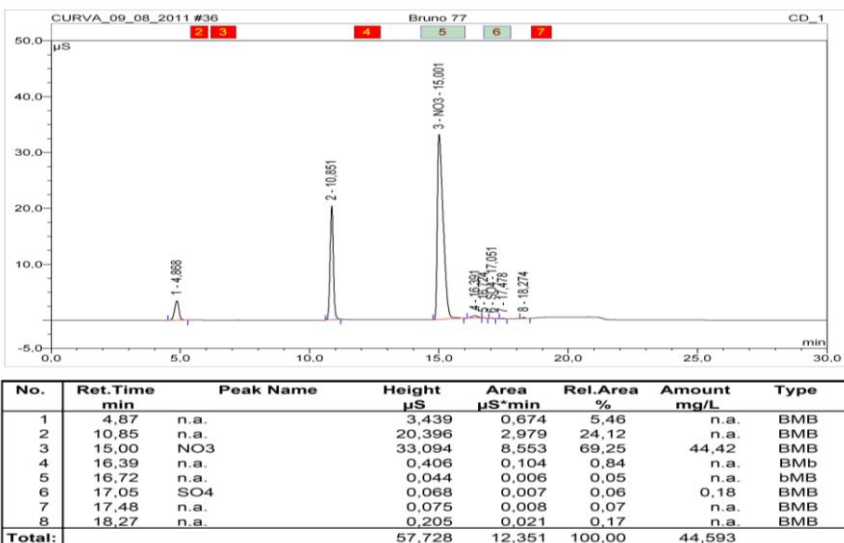
Anexo 18: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 1 minuto de exposição ao plasma.



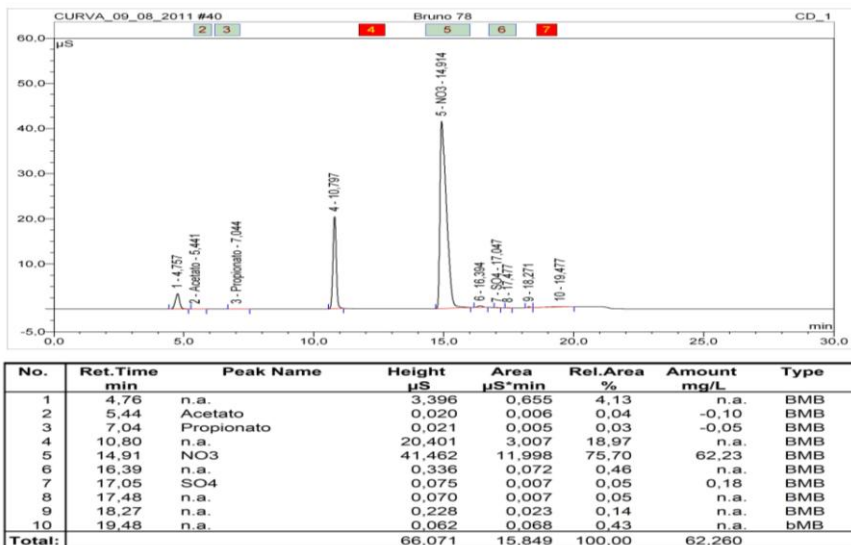
Anexo 19: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 3 minutos de exposição ao plasma.



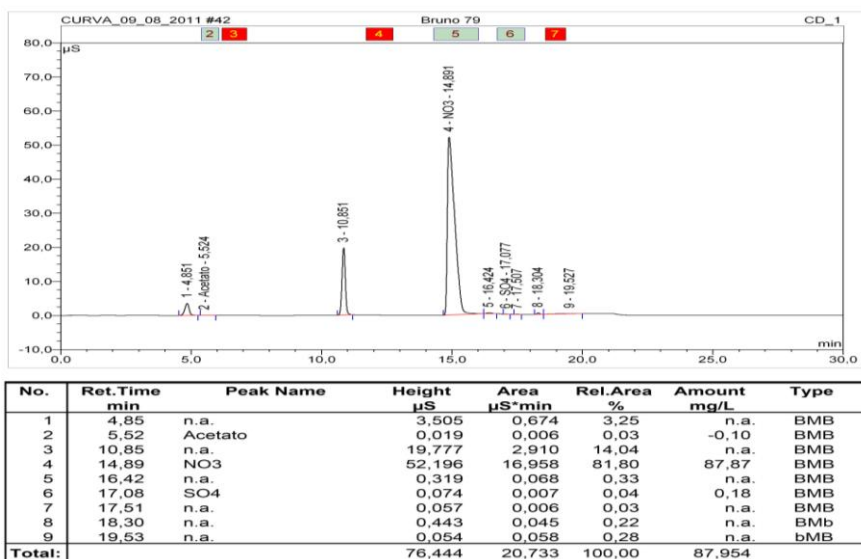
Anexo 20: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 5 minutos de exposição ao plasma.



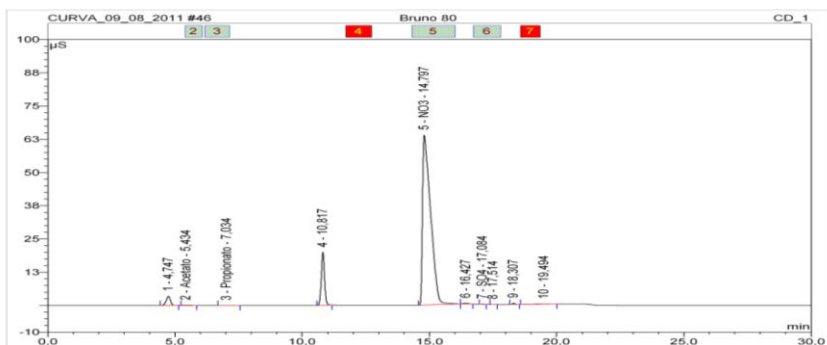
Anexo 21: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 7 minutos de exposição ao plasma.



Anexo 22: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 10 minutos de exposição ao plasma.

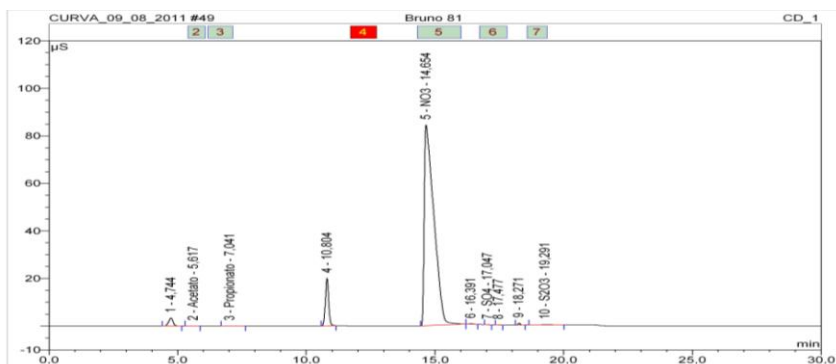


Anexo 23: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 15 minutos de exposição ao plasma.



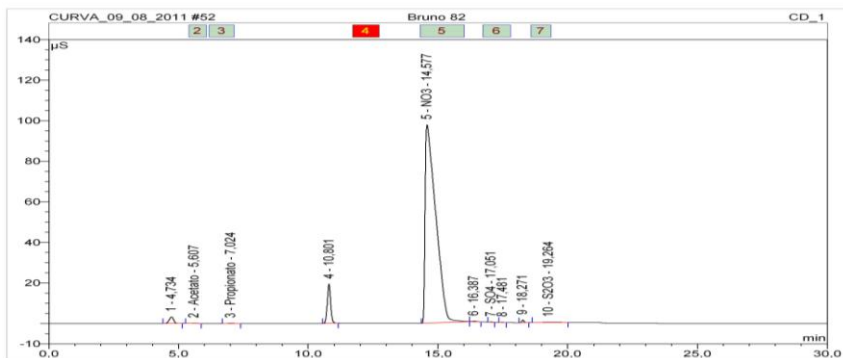
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μ S	Area μ S*min	Rel.Area %	Amount mg/L	Type
1	4,75	n.a.	3,409	0,660	2,42	n.a.	BMB
2	5,43	Acetato	0,040	0,012	0,04	-0,06	BMB
3	7,03	Propionato	0,025	0,006	0,02	-0,04	BMB
4	10,82	n.a.	19,925	2,957	10,86	n.a.	BMB
5	14,80	NO3	63,918	23,395	85,95	121,15	BMB
6	16,43	n.a.	0,300	0,063	0,23	n.a.	bMB
7	17,08	SO4	0,120	0,012	0,04	0,20	BMB
8	17,51	n.a.	0,073	0,008	0,03	n.a.	BMB
9	18,31	n.a.	0,519	0,053	0,19	n.a.	BMB
10	19,49	n.a.	0,054	0,054	0,20	n.a.	BMB
Total:			88,383	27,220	100,00	121,251	

Anexo 24: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 20 minutos de exposição ao plasma.



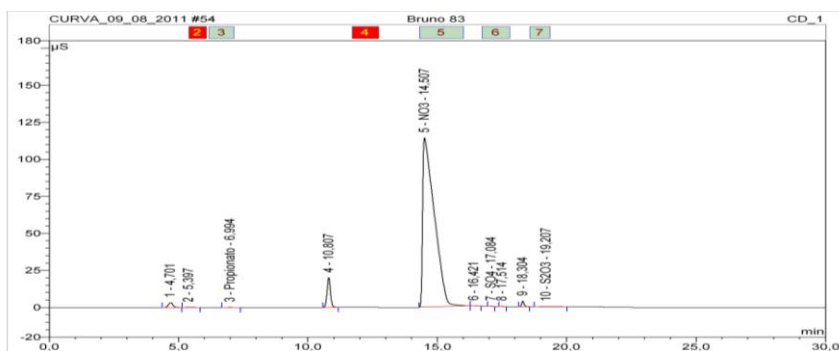
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μ S	Area μ S*min	Rel.Area %	Amount mg/L	Type
1	4,74	n.a.	3,368	0,658	1,64	n.a.	BMB
2	5,62	Acetato	0,033	0,008	0,02	-0,08	BMB
3	7,04	Propionato	0,045	0,011	0,03	0,00	BMB
4	10,80	n.a.	19,980	2,964	7,37	n.a.	BMB
5	14,65	NO3	84,466	36,349	90,44	188,13	BMB
6	16,39	n.a.	0,263	0,053	0,13	n.a.	bMB
7	17,05	SO4	0,114	0,011	0,03	0,19	BMB
8	17,48	n.a.	0,121	0,012	0,03	n.a.	BMB
9	18,27	n.a.	0,753	0,076	0,19	n.a.	BMB
10	19,29	S2O3	0,065	0,051	0,13	0,48	BMB
Total:			109,208	40,194	100,00	188,723	

Anexo 25: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 30 minutos de exposição ao plasma.



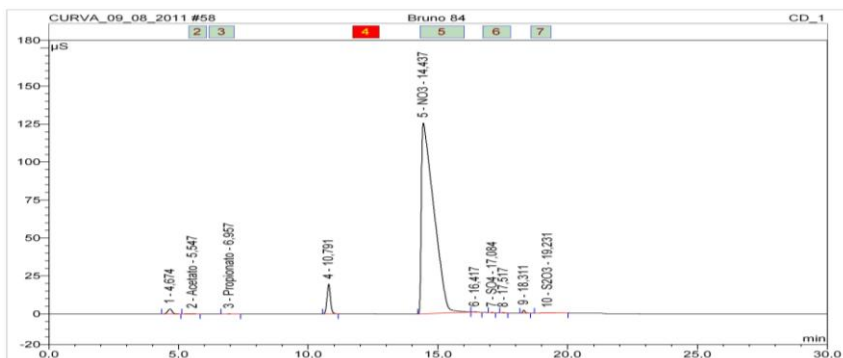
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel.Area %	Amount mg/L	Type
1	4,73	n.a.	3,239	0,633	1,27	n.a.	BMB
2	5,61	Acetato	0,053	0,015	0,03	-0,03	BMB
3	7,02	Propionato	0,055	0,013	0,03	0,02	BMB
4	10,80	n.a.	19,447	2,907	5,83	n.a.	BMB
5	14,58	NO3	97,763	48,028	92,33	238,17	BMB
6	16,39	n.a.	0,234	0,046	0,09	n.a.	BMB
7	17,05	SO4	0,168	0,017	0,03	0,22	BMB
8	17,48	n.a.	0,171	0,018	0,04	n.a.	BMB
9	18,27	n.a.	1,245	0,126	0,25	n.a.	BMB
10	19,26	S2O3	0,065	0,049	0,10	0,48	BMB
Total:			122,440	49,852	100,00	238,847	

Anexo 26: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 40 minutos de exposição ao plasma.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel.Area %	Amount mg/L	Type
1	4,70	n.a.	3,244	0,641	1,00	n.a.	BMB
2	5,40	n.a.	0,069	0,024	0,04	n.a.	BMB
3	6,99	Propionato	0,073	0,018	0,03	0,06	BMB
4	10,81	n.a.	20,125	3,055	4,79	n.a.	BMB
5	14,51	NO3	114,356	59,575	93,33	308,20	BMB
6	16,42	n.a.	0,206	0,039	0,06	n.a.	BMB
7	17,08	SO4	0,210	0,021	0,03	0,23	BMB
8	17,51	n.a.	0,206	0,021	0,03	n.a.	BMB
9	18,30	n.a.	3,681	0,400	0,63	n.a.	BMB
10	19,21	S2O3	0,055	0,036	0,06	0,42	BMB
Total:			142,226	63,829	100,00	308,911	

Anexo 27: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 50 minutos de exposição ao plasma.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount mg/L	Type
1	4.67	n.a.	3,173	0,625	0,85	n.a.	BMB
2	5,55	Acetato	0,091	0,029	0,04	0,08	BMB
3	6,96	Propionato	0,065	0,016	0,02	0,05	BMB
4	10,79	n.a.	19,561	3,001	4,09	n.a.	BMB
5	14,44	NO3	125,450	69,419	94,56	359,10	BMB
6	16,42	n.a.	0,190	0,036	0,05	n.a.	BMB
7	17,08	SO4	0,199	0,020	0,03	0,23	BMB
8	17,52	n.a.	0,246	0,025	0,03	n.a.	BMB
9	18,31	n.a.	1,923	0,200	0,27	n.a.	BMB
10	19,23	S2O3	0,056	0,038	0,05	0,43	BMB
Total:			150,955	73,409	100,00	359,871	

Anexo 28: Cromatograma da determinação de NO_2^- e NO_3^- em água com 60 minutos de exposição ao plasma.